

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-014488

(43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 9/097
G03G 15/01
G03G 15/08
G03G 15/16
G03G 15/20
G03G 21/10

(21)Application number : 2000-196077

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.06.2000

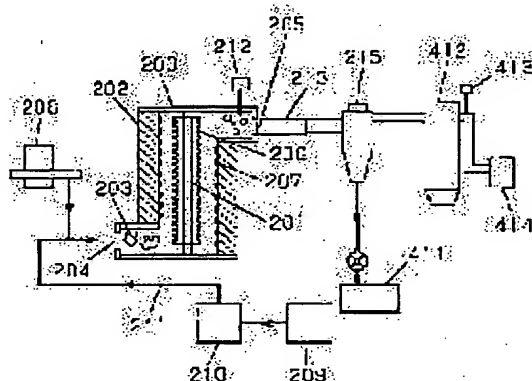
(72)Inventor : YUASA YASUHITO
HIROTA NORIAKI

(54) TONER AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a color toner using no oil which can realize both of high light transmitting property and offset resistance, which can maintain advanced developing property even when the waste toner is recycled, and which can give high density and low background fog and prevent filming on a photoreceptor.

SOLUTION: The toner is prepared by externally adding external additives comprising fatty acid metal salts, inorganic fine particles having positive electrification property and moreover, inorganic fine particles B having negative electrification property to the toner base body having negative electrification property. Or, the toner base body with externally deposited fatty acid metal salts is subjected to mechanical and/or thermal surface treatment.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(11) 特許出願公開番号

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002. 1. 18)

テーマコード* (参考)

2H005

2H030

2H032

J 2H033

Z 2H034

(全36頁)最終頁に続く

(71) 出願人 000005821

大阪府門真市大字門真1006番地

平成12年6月29日 (2000. 6. 29)

(72) 発明者 湯浅 安仁

大阪府門真市大字門真1006番地 `松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 廣田 典昭

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

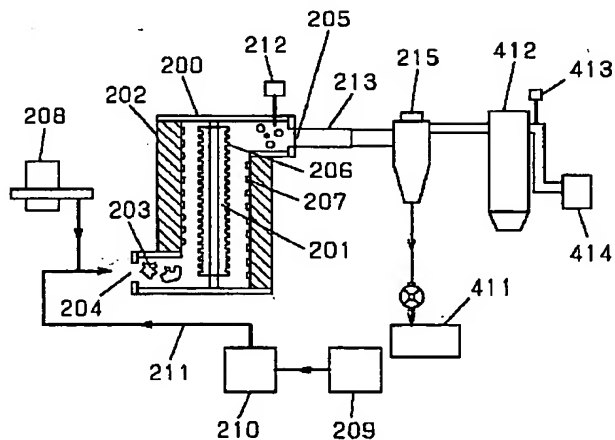
[最終頁に続く](#)

(54) 【発明の名称】 トナー及び電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】 オイルを使用しないカラートナーで高透光性と耐オフセット性の両立を可能とし、さらには廃トナーリサイクルをしても高性能な現像性を維持でき、高濃度、低地かぶりで感光体へのフィルミングの発生を防ぐことを可能とするトナーを提供することを目的とする。

【解決手段】・負極帯電性を示すトナー母体に、脂肪酸金属塩と正極帯電性を示す無機微粒子さらには負極帯電性を示す無機微粒子Bからなる外添剤を外添処理することにより、またさらには、脂肪酸金属塩が外添付着したトナー母体に機械的及び／又は熱的表面処理を施す構成。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも結着樹脂、着色剤からなる負極帯電性を示すトナー母体と、少なくとも脂肪酸金属塩からなる外添剤とから構成されることを特徴とするトナー。

【請求項2】少なくとも結着樹脂、着色剤からなる負極帯電性を示すトナー母体と、少なくとも脂肪酸金属塩及び正極帯電性を示す無機微粒子からなる外添剤とから構成されることを特徴とするトナー。

【請求項3】少なくとも結着樹脂、着色剤からなる負極帯電性を示すトナー母体と、少なくとも脂肪酸金属塩、正極帯電性を示す無機微粒子A及び負極帯電性を示す無機微粒子Bからなる外添剤とから構成されることを特徴とするトナー。

【請求項4】少なくとも結着樹脂、着色剤からなるトナー母体に、脂肪酸金属塩を外添付着させ、前記脂肪酸金属塩が外添付着したトナー母体に機械的及び／又は熱的表面処理を施すことを特徴とするトナー。

【請求項5】少なくとも結着樹脂、着色剤からなるトナー母体に、脂肪酸金属塩と正極帯電性を示す無機微粒子を外添付着させ、前記脂肪酸金属塩と負極帯電性を示す無機微粒子が外添付着したトナー母体に機械的及び／又は熱的表面処理を施すことを特徴とするトナー。

【請求項6】表面処理を施されたトナーに正極帯電性を示す無機微粒子を外添処理する請求項4、5いずれか記載のトナー。

【請求項7】表面処理を施されたトナーに正極帯電性を示す無機微粒子A及び負極帯電性を示す無機微粒子Bを外添処理する請求項4、5いずれか記載のトナー。

【請求項8】熱的表面処理が脂肪酸金属塩の融点に対し、50℃以上の高い温度の熱風によりトナー粒子を分散状態で行われる請求項4、5いずれかに記載のトナー。

【請求項9】機械的表面処理が、表面に凹凸を有し、周速80m/sec以上で高速に回転する円筒状の回転体と、前記回転体の外側に前記回転体と0.5～5mmの狭ギャップ間隙で嵌装され表面に凹凸を有する固定体とから構成され、脂肪酸金属塩が外添付着したトナー母体を前記回転体と前記固定体との間隙に空気搬送され、機械的衝撃力により表面処理を施す請求項4、5いずれかに記載のトナー。

【請求項10】脂肪酸金属塩の窒素吸着によるBET比表面積が0.1～50m²/gである請求項1～5いずれかに記載のトナー。

【請求項11】脂肪酸金属塩が、示差走査熱量測定において昇温時のピーク温度が100℃～180℃である請求項1～5いずれかに記載のトナー。

【請求項12】正極帯電性を示す無機微粉末Aの窒素吸着によるBET比表面積が30～350m²/gである請求項2～5いずれかに記載のトナー。

【請求項13】正極帯電性を示す無機微粉末Aと負極帯電性を示す無機微粉末Bの添加量の比が50:50～95:5である請求項3、7いずれかに記載のトナー。

【請求項14】正極帯電性を示す無機微粉末Aの窒素吸着によるBET比表面積が30～350m²/g、負極帯電性を示す無機微粉末Bの窒素吸着によるBET比表面積が5～150m²/gで、無機微粉末Aの比表面積と無機微粉末Bの比表面積の比が1:1～70:1である請求項3、7記載いずれかにトナー。

【請求項15】無機微粒子が疎水処理されたアルミナ、チタニア又はシリカのうちの1種又は2種以上からなる請求項1～5いずれかに記載のトナー。

【請求項16】吸引式ファラデーケージ法によるトナーの帯電量が-5～-45μC/gである請求項1～5いずれかに記載のトナー。

【請求項17】サリチル酸金属塩、サリチル酸金属錯体化合物又は有機ホウ素化合物の1種以上からなる電荷制御剤を含有する請求項1～5いずれかに記載のトナー。

【請求項18】結着樹脂がアルコールと酸との縮重合による作成されるポリエステル樹脂であり、酸成分として少なくともコハク酸単量体及びテレフタル酸単量体を有し、かつ前記結着樹脂の酸価が5～30KOHmg/gである請求項1～5いずれかに記載のトナー。

【請求項19】結着樹脂がアルコールと酸との縮重合による作成されるポリエステル樹脂であり、酸成分として少なくともフマル酸単量体及びテレフタル酸単量体を有し、かつ前記結着樹脂の酸価が5～30KOHmg/gである請求項1～5いずれかに記載のトナー。

【請求項20】結着樹脂と着色剤からなるトナー構成材料を混合処理、混練処理を施されたトナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、2×10³～3×10⁴の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、3×10⁴～1×10⁶の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有する請求項1～5いずれかに記載のトナー。

【請求項21】少なくとも結着樹脂と着色剤とからなるトナーであって、前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、2×10³～3×10⁴の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、3×10⁴～1×10⁶の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、2×10³～3×10⁴の領域に存在する分子量極大ピークの高さをHa、3×10⁴～1×10⁶の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さをHbとすると、Hb/Haが0.15～0.90である請求項1～5いずれかに記載のトナー。

【請求項22】少なくとも結着樹脂と着色剤とからなるトナーであって、前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、2×10³～3×10⁴の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、3×10⁴～1×10⁶の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はシ

ョルダーを有し、

分子量 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを 1 とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 90% に相当する分子量を M90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 10% に相当する分子量を M10 とした場合、 $M10/M90$ が 6 以下である請求項 1～5 いずれかに記載のトナー。

【請求項 23】 少なくとも結着樹脂と着色剤とからなるトナーであって、前記トナーの GPC クロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、

分子量 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを 1 とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 90% に相当する分子量を M90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 10% に相当する分子量を M10 とした場合、 $(M10 - M90)/M90$ が 5 以下である請求項 1～5 いずれかに記載のトナー。

【請求項 24】 転写プロセス後に像担持体上に残留したトナーを現像装置内に回収して再度現像プロセスに利用する廃トナーリサイクル手段を具備し、請求項 1～23 記載のトナーを使用することを特徴とする電子写真装置。

【請求項 25】 像保持体と導電性弾性ローラとの間に転写材を挿通させ、前記導電性弾性ローラに転写バイアス電圧を付与することにより前記像担持体上の静電潜像を可視像化したトナーを転写するトナー転写手段を具備し、請求項 1～23 記載のトナーを使用することを特徴とする電子写真装置。

【請求項 26】 軸で回転可能に支持され像担持体に当接するシリコン樹脂又はウレタン樹脂からなる現像ロールに、回転可能に支持され前記現像ローラに当接するウレタン樹脂からなる供給ローラによりトナーを前記現像ローラに供給し、前記現像ロール上にドクターブレードを接触させてトナーの層を形成し、前記現像ローラと像担持体とを接触させて現像する接触式非磁性一成分手段を具備し、請求項 1～23 記載のトナーを使用することを特徴とする電子写真装置。

【請求項 27】 像担持体と現像ロール間に直流バイアスに交流バイアスを重畳させる請求項 26 記載の電子写真装置。

【請求項 28】 像担持体上に形成した静電潜像を顕像化されたトナー画像を、前記像担持体に無端状の中間転写

体の表面を当接させて前記中間転写体の表面に前記トナー画像を転写させる一次転写プロセスが複数回繰り返し実行され、この後に、この一次転写プロセスの複数回の繰り返し実行により前記中間転写体の表面に形成された重複転写トナー画像を転写材に一括転写させる 2 次転写プロセスが実行されるよう構成された転写システムを具備し、請求項 1～23 記載のトナーを使用することを特徴とする電子写真装置。

【請求項 29】 各々が、少なくとも回転する像担持体と、それぞれ色の異なるトナーを有する現像手段とを備え、前記像担持体上にそれぞれ異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットと、単一の露光位置と単一の転写位置より構成される像形成位置と、前記複数の像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群と、前記複数の像形成ユニットのそれぞれを、前記単一の像形成位置に順次移動せしめるため前記像形成ユニット群全体を回転移動させる移動手段と、信号光を発生する露光手段と、前記像形成ユニット群の回転移動のほぼ回転中心に、前記露光手段の光を前記露光位置に導くミラーとを有し、転写材上に異なる色のトナー像を位置を合わせて重ねて転写するカラー像形成システムを具備し、請求項 1～23 記載のトナーを使用することを特徴とする電子写真装置。

【請求項 30】 耐熱性と変形自在性を有し、シリコンゴム、フッ素ゴム及びフッ素樹脂のいずれかからなる表面層を有する耐熱ベルトと定着ローラと加圧ローラと加熱部材を用いてトナーを記録材上に熱と圧力との作用で定着する定着システムを具備し、請求項 1～23 記載のトナーを使用することを特徴とする電子写真装置。

【請求項 31】 耐熱ベルトの加熱部位と、トナーを溶融定着する定着部位が異なる箇所である請求項 30 記載の電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は複写機、レーザプリンタ、普通紙 FAX、カラー PPC、カラーレーザプリンタやカラー FAX に用いられるトナー及び電子写真装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真装置はオフィスユースの目的からパーソナルユースへと移行しつつあり、小型化、メンテフリーなどを実現する技術が求められている。そのため廃トナーのリサイクルなどのメンテナンス性が良く、オゾン排気が少ないなどの条件が必要となる。

【0003】 電子写真方式の複写機、プリンターの印字プロセスを説明する。まず、画像形成のために像担持体（以下感光体と称す）を帯電する。帯電方法としては、従来から用いられているコロナ帯電器を使用するもの、また、近年ではオゾン発生量の低減を狙って導電性ロー

ラを感光体に直接押圧した接触型の帯電方法などによって感光体表面を均一に帯電する方法がある。感光体を帯電後、複写機であれば、複写原稿に光を照射して反射光をレンズ系を通じて感光体に照射する。或いは、プリンタであれば露光光源としての発光ダイオードやレーザーダイオードに画像信号を送り、光のON-OFFによって感光体に潜像を形成する。感光体に潜像（表面電位の高低）が形成されると感光体は予め帯電された着色粉体であるトナー（直径が $3\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ 程度）によって可視像化される。トナーは感光体の表面電位の高低に従って感光体表面に付着し複写用紙に電気的に転写される。すなわち、トナーは予め正または負に帯電しており、複写用紙の背面からトナー極性と反対の極性の電荷を付与して電気的に吸引する。転写方法としては、従来から用いられているコロナ放電器を使用するもの、また、近年ではオゾン発生量の低減を狙って導電性ローラを感光体に直接押圧した転写方法が実用化されている。転写時には感光体上の全てのトナーが複写用紙に移るのではなく、一部は感光体上に残留する。この残留トナーはクリーニング部でクリーニングブレードなどで掻き落とされ廃トナーとなる。そして複写用紙に転写されたトナーは、定着の工程で、熱や圧力により、紙に固定される。

【0004】定着方法としては、2本以上の金属ロール間を通過させる圧力定着方式と電熱ヒータによる加熱雰囲気中を通過させるオープン定着方式および加熱ローラ間を通過させる熱ロール定着方式がある。熱ロール定着方式は加熱ローラの表面と複写用紙上のトナー面とが圧接触するためトナー画像を複写用紙に融着する際の熱効率が良好であり、迅速に定着を行うことが出来る。しかしながら熱ロール定着方式では加熱ローラ表面にトナーが加熱熔融状態で圧接触するためトナーの一部がローラ表面に付着して再び複写用紙上に付着し画像を汚すオフセット現象を起こしやすい欠点がある。そのオフセット防止する方法として、加熱ローラ表面を耐熱性でトナーに対する離型性に富む弗素樹脂やシリコンゴムで形成し、さらにその表面にシリコンオイルなどのオフセット防止用液体を供給して液体の薄膜でローラ表面を被覆する方法が取られている。この方法では、シリコンオイルなどの液体が加熱されることにより臭気を発生し、また、液体を供給するための余計な装置が必要となり、複写装置の機構が複雑になる。また、安定性よくオフセットを防止するためには、高い精度で液体の供給をコントロールする必要がある、複写装置が高価にならざるを得ない。そこでこのような液体を供給しなくてもオフセットが発生せず、良好な定着画像が得られるトナーが要求されている。

【0005】周知のように電子写真方法に使用される静電荷現像用のトナーは一般的に樹脂成分、顔料もしくは染料からなる着色成分および可塑剤、電荷制御剤、更に必要に応じて離型剤などの添加成分によって構成されて

いる。樹脂成分として天然または合成樹脂が単独あるいは適時混合して使用される。

【0006】そして、上記添加剤を適当な割合で予備混合し、熱熔融によって加熱混練し、気流式衝突板方式により微粉碎し、微粉分級されてトナー母体が完成する。その後このトナー母体に外添剤を外添処理してトナーが完成する。

【0007】一成分現像では、トナーのみで構成されるが、トナーと磁性粒子からなるキャリアと混合することによって2成分現像剤が得られる。

【0008】またカラー複写機では、感光体を、帯電チャージャーによるコロナ放電で帯電させ、その後各色の潜像を光信号として感光体に照射し、静電潜像を形成し、第1色、例えばイエロートナーで現像し、潜像を顕像化する。その後感光体に、イエロートナーの帯電と逆極性に帯電された転写材を当接し、感光体上に形成されたイエロートナー像を転写する。感光体は転写時に残留したトナーをクリーニングしたのち除電され、第1のカラートナーの現像、転写を終える。

【0009】その後マゼンタ、シアンなどのトナーに対してもイエロートナーと同様な操作を繰り返し、各色のトナー像を転写材上で重ね合わせてカラー像を形成する方法が取られている。そしてこれらの重畳したトナー像はトナーと逆極性に帯電した転写紙に転写された後、定着され複写が終了する。

【0010】このカラー像形成方法としては、単一の感光体上に順次各色のトナー像を形成し、転写ドラムに巻き付けた転写材を回転させて繰り返しこの感光体に対向させ、そこで順次形成される各色のトナー像を重ねて転写していく転写ドラム方式と、複数の像形成部を並べて配置し、ベルトで搬送される転写材にそれぞれの像形成部を通過させて順次各色のトナー像を転写し、カラー像を重ね合わす連続重ね方式が一般的である。

【0011】一方、連続転写方式を用いたカラー画像形成装置の例として、特開平1-250970号公報がある。この従来例では4色の像形成のためにそれぞれが感光体、光走査手段などを含んだ4つの像形成ステーションが並び、ベルトに搬送された用紙がそれぞれの感光体の下部を通過してカラートナー像が重ね合わされる。

【0012】さらにまた、転写材上に異なる色のトナー像を重ねてカラー像を形成する他の方法として、感光体上に順次形成される各色トナー像を中間転写材上に一旦重ねて、最後にこの中間転写材上のトナー像を一括して転写紙に移す方法が特開平2-212867号公報で開示されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】昨今地球環境保護の点から、オゾン発生量の低減や、産業廃棄物の無制限な廃棄を規制するため従来再利用されずに廃棄されていた廃トナーを再利用することや、定着の消費電力を抑える低

温定着方法などの必要性が叫ばれている。トナー材料もオゾン量の発生が少ないローラ転写方法への対応や、廃トナーリサイクルへの対応や、低温定着化への対応べく改良が進んでいる。更にこれら単独ではなく同時に満足できる高性能なトナーは環境保護からは重要課題である。

【0014】また複写機や、プリンタ、FAXにおいてプロセス速度の異なる機種毎に別々の種類のトナーを使用している。例えば低速機では耐オフセット性を向上させるため、粘弾性の高い、高軟化点の結着樹脂材料を使用する。高速機では定着に必要な熱量が得にくいいため、定着性を高めるために軟化点を下げた特性の異なる別の結着樹脂を使用している。プロセス速度とは機械の時間当たりの複写処理能力に関係し、感光体の周速度を示している。感光体の周速度によって複写用紙の搬送速度が決まる。これらの別々のトナーを共有化できれば、生産効率が上がり、トナーコストも大きく下げることが可能になる。

【0015】定着の工程では、紙へのトナーの付着力である定着強度と、ヒートローラへの付着を防止する耐オフセット性とが支配因子となる。

【0016】トナーは定着ローラからの熱または圧力により、紙の繊維に熔融浸透して、定着強度が得られる。この定着特性を向上するため、従来は、結着樹脂を改良したり、離型剤などを添加したりして、紙へ固着する定着強度を高め、定着ローラにトナーが付着するオフセット現象を防止している。

【0017】特開昭59-148067号公報では、樹脂に低分子量と高分子量部分とを持ち、低分子量のピーク値と M_w/M_n を規定した不飽和エチレン系重合体を使用し、軟化点を特定したポリオレフィンを含むトナーが開示されている。これによって、定着性と耐オフセット性が確保されるとしている。また特開昭56-158340号公報では特定の低分子量重合体成分と高分子量重合体成分よりなる樹脂を主成分とするトナーが開示されている。低分子量成分により定着性を確保し、高分子量成分により耐オフセット性を確保する目的である。また特開昭58-223155号公報では1000~1万と20万~100万の分子量領域に極大値を持ち、 M_w/M_n が10~40の不飽和エチレン系重合体からなる樹脂と特定の軟化点を有するポリオレフィンを含むトナーが開示されている。低分子量成分により定着性を確保し、高分子量成分とポリオレフィンにより耐オフセット性を確保する目的として使用されている。

【0018】しかし、高速機での定着強度を高めるために、結着樹脂の熔融粘度を下げたり低分子量化した樹脂を使用すると、長期使用中に2成分現像であればトナーがキャリアに固着するいわゆるスベントが発生し易くなる。一成分現像であれば、ドクターブレードや現像スリーブ上にトナーが固着しやすくなり、トナーの耐ストレ

ス性が低下する。また低速機に使用すると、定着時にヒートローラにトナーが付着するオフセットが発生しやすくなる。また長期保存中にトナー同士が融着するブロッキングが発生する。

【0019】高分子量成分と低分子量成分をブレンドする構成によっては、狭範囲のプロセス速度に対しては定着強度と、耐オフセット性を両立させることが可能ではあるが、広範囲のプロセス速度に対応することは難しい。広範囲のプロセス速度に対応するためにはより高い高分子量成分とより低い低分子量成分の構成にすることである程度の効果は発揮できる。しかし高速機では低分子量成分を多くすることにより定着強度を高めることができるが、耐オフセット性が悪化し、また低速機では高分子量成分を多くすることにより耐オフセット性を高める効果が得られるが、高分子量成分を多くすると、トナーの粉碎性が低下し生産性が低下する等の弊害が生じる。

【0020】そのため、高分子量成分と低分子量成分をブレンドした、あるいは共重合させた構成に対して、低融点の離型剤、例えばポリエチレン、ポリプロピレンワックスは、定着時ヒートローラからの離型性を良くして耐オフセット性を高める目的で添加される。

【0021】しかしこれらの離型剤は結着樹脂中での分散性を向上させるのが困難で、分散不良による逆極性トナーが発生し易く、非画像部へのカブリが発生する。またベタ黒画像部後端部に刷毛でかきとられたような画像欠けが生じ、画質を悪化させる。またキャリア、感光体、現像スリーブをフィルミング汚染する課題がある。

【0022】また、シリコン樹脂等の現像ローラにトナー層を規制する弾性体ブレードを使用し、現像ローラにトナーを供給するウレタン樹脂等の供給ローラを具備する接触式の一成分現像方式ではブレードへの融着、供給ローラと現像ローラとの摩擦による凝集が多発し画像不良の原因となる。そのため高分子量化した樹脂を使用すると負荷がかかりすぎることになり、機械自体へのダメージが大きく生産性を低下させることになる。

【0023】また、前記したように近年地球環境保護の観点から、転写後に感光体上に残留し、クリーニング手段によって回収された廃トナーを再度現像工程でリサイクルするのが好ましい。しかしながら、廃トナーをリサイクルするとき、廃トナーがクリーナ部、現像部、また廃トナーを現像部へ戻すときの輸送管内で受けるストレスなどによりトナーにダメージが現れる。

【0024】またクリーニング工程で感光体から掻き落とされた廃トナーを再度現像でリサイクルする際、内添剤や着色剤が分散不良であると、特に分散が低下した粒子が廃トナーとなる傾向が強く、それが現像器内の新しいトナーが混合すると帯電量分布が不均一になり、逆極性トナーが増加して、複写画像の品質が低下する。

【0025】さらにワックス等の低融点成分を添加した

トナーでは、感光体へのワックスのフィルミングが助長され、寿命低下の要因となる。また葉書などの長さの短い用紙では感光体ドラムとの摩擦力で搬送されるが、フィルミングの発生した感光体では、その搬送力を低下させ葉書通紙不良となる。

【0026】また、前記の導電性弾性ローラを用いた転写方式は、像担持体と導電性弾性ローラとの間に転写紙を挿通させ、前記導電性弾性ローラに転写バイアス電圧を付与することにより前記像担持体表面上にあるトナーを転写紙に転写するものであるが、かかる導電性弾性ローラを用いた転写方式では、転写紙に裏汚れが発生するといった問題がある。これは像担持体上のトナーを転写ローラを用いて転写紙に転写する場合、転写紙がない状態では転写ローラは像担持体に所定の圧力で当接しており、現像工程でカブリが多いと、かかるカブリによって転写ローラが汚染し、このトナーによって汚染した転写ローラが送られて来た転写紙の裏面に当接するためである。また内添剤が分散不良のトナーでは、流動性が低下し、トナーの凝集が部分的に強くなり、転写時に中抜けを生じ易い。またこれは廃トナーリサイクル時により顕著に現われる。

【0027】また、転写ドラム方式では、異なる色のトナー像の位置を合わせて重ねるために転写ドラムを用い、この転写ドラムを感光体に対して同速度で回転させ、さらに像の先端のタイミングを合わせることで、カラー像を形成する場合の各色トナー像の相互位置を合致させる。しかしながら上記のような構成では、転写ドラムに用紙を巻き付ける必要があるため、転写ドラムの径が一定の大きさ以上必要であり、またその構造が非常に複雑で高精度が要求されるため、装置が大がかりで高価なものとなっていた。また葉書や厚紙など腰の強い用紙は、転写ドラムに巻き付けることができないため使用できなかった。

【0028】一方、連続転写方式は、色数に対応した像形成位置を有しており、そこに用紙を次々と通過させればよいから、このような転写ドラムは不要であるが、この方式では感光体上に潜像を形成するためのレーザ光学系などの潜像形成手段が色の数に対応して複数個必要であり、構造が非常に複雑で高価であった。さらにまた、像形成位置が複数箇所あるため、各色の像形成部の相対的な位置ずれ、回転軸の偏心、各部の平行度のずれなどが直接色ずれに影響し高画質を安定に得ることが困難であった。特に潜像形成手段による潜像の各色間の位置合わせを正確に行う必要があり、特開平1-250970号公報にも示されているように、潜像形成手段である像露光系に相当の工夫と複雑な構成が必要であるという問題点があった。

【0029】さらに、中間転写材を用いる特開平2-212867号公報の例では、各色のトナー像を同一の感光体上に形成するために、複数の現像器を単一の感光体

の周辺に配置しなければならず、必然的に感光体の形状が大きくなり、また感光体が取り扱いにくいベルト形状になっている。また、各現像器をメンテナンス時に交換すると感光体の特性とのマッチング調整が必要であったり、感光体の交換時には各現像器との間での位置調整が必要であったため、各色現像器や感光体のメンテナンスも困難であった。

【0030】しかし中間転写方式は、複雑な光学系を必要としなく、また葉書や厚紙などの腰の強い用紙にも使用でき、また中間転写ベルトを使用するとフレキシブルなため、転写ドラム方式、連続転写方式に比べて、装置自体の小型化を可能に出来るメリットがある。

【0031】また、トナーは転写時に全て転写されるのが理想であるが、一部転写残りが生じる。いわゆる転写効率は100%でなく、一般的には75~90%程度である。この転写残りのトナーは感光体クリーニングの工程でクリーニングブレード等で掻き落とされて廃トナーとなる。

【0032】しかし、中間転写体を使用する構成では、トナーは感光体から中間転写体へ、さらに中間転写体から受像紙へと、少なくとも2回以上の転写工程を経ることになり、通常の1回転写の複写機では、例えば85%の転写効率があっても、2回の転写により、転写効率は72%にまで低下する。さらに1回転写で75%の転写効率であるものは56%と約半分のトナーが廃トナーとなってしまい、トナーのコストアップや、廃トナーボックスの容積をより大きなものとせねばならず、これでは装置の小型化が出来ない。転写効率の低下は分散不良による逆極性の地かぶりや転写抜けが要因と考えられる。

【0033】またカラー現像の場合は、中間転写体上で4色のトナー画像を重ねるためトナー層が厚くなり、トナー層がない、あるいは、薄いところとの圧力差が生じやすい。このため、トナーの凝集効果によって画像の一部が転写されずに穴となる“中抜け”現象が発生し易い。さらに、受像紙が詰まった場合のクリーニングを確実にを行うために、中間転写体にトナーの離型効果の高い材料を用いると、中抜けは顕著に現れ、画像の品位を著しく低下させてしまう。さらに、文字やラインなどではエッジ現象となっており、トナーがより多くのり、加圧によるトナー同士の凝集を起こし、中抜けがより顕著になる。特に高温高温の環境下でより顕著に現れる。

【0034】また、後述する電子写真装置では、異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群を有し、その像形成ユニット全体が回転移動する構成である。さらに像形成ユニット、中間転写ユニット毎での交換が可能な構成であり、寿命が来て交換時期に来るとユニット毎の交換でメンテナンスが容易に行え、電子写真カラープリンタにおいても白黒並みのメンテナンス性を得ることが可能となる。しかし像形成ユニット自体が公転するた

め、クリーニングされた廃トナーが一時的に感光体に繰り返し付着し、また現像ローラからの離脱、付着を繰り返すため、感光体へのダメージやフィルミングが生じやすくなるし、現像の初期に於いて帯電の立ち上がり性が悪いと初期カブリを誘発する。

【0035】また、この4色トナー画像の定着においては、カラートナーを混色させる必要がある。このとき、トナーの熔融不良が起こるとトナー画像表面又は内部に於いて光の散乱が生じて、トナー色素本来の色調が損なわれると共に重なった部分では下層まで光が入射せず、色再現性が低下する。従って、トナーには完全熔融特性を有し、色調を妨げないような透光性を有することが必要条件である。特にOHP用紙での光透過性がカラーでのプレゼンテーション機会の増加で、その必要はより大きくなっている。

【0036】しかしこのような樹脂の構成ではより熔融特性を良くしようとするとき耐オフセット性が低下し、用紙にすべて定着するのではなく定着ローラ表面に付着してオフセットが生じてしまうため定着ローラに多量のオイル等を塗布しなければならず、取扱や、機器の構成が複雑になる。

【0037】また定着プロセスにおいて、装置のフレキシブルさや小型化、ウオームアップ短縮の目的から媒体加熱部とトナー熔融定着部を別にしたベルトの定着方式が用いられつつある。従って定着ローラを小径にして装置の小型化が図られる。また紙排紙部の曲率が大きくなることから紙のベルトへの巻付きが起りにくい。ベルトの低熱容量からウオームアップが短縮される。しかし、トナーが高温オフセット防止のため一定以上の高分子量成分を付加し、ある程度の弾性要素を持たせたとき、トナーの細い縦線のパターンを描いた紙が曲率の大きいベルトからの隔離時に先端部がベルトに持っていられる先端オフセットが生じる場合がある。またベルトに負帯電性の強いシリコン材料やフッ素材料を使用すると、定着部に突入前に未定着のトナー像が静電的にベルトと反発する像乱れが生じやすい。特に離型オイルを塗布しない構成において帯電性の影響が出やすい。

【0038】また低熔融性の樹脂を使用してカラー画像の光沢性や透光性を高める構成のトナーを使用した場合、ドクターブレードの押圧により現像ローラ上にトナー層を形成する場合、融着による縦傷の発生や、中間転写体のクリーニング性の低下やフィルミングの発生、中間転写体のクリーニングローラのスクレープ不良、またポリプロピレンやポリエチレン等の離型剤を添加して耐オフセット性を向上させる方法もあるが、多量に添加しなければならず、これもフィルミングや色の濁り等の画像欠陥の要因となる。

【0039】そしてトナーは、上記した課題に対し、総合的に満足するものでなければならない。

【0040】本発明は上記問題点を鑑み、廃トナーをリ

サイクルしても現像剤の帯電量、流動性の低下がなく、凝集物を生じず、長寿命化が図られ、リサイクル現像を可能とし、地球環境汚染防止と資源の再活用を可能にするトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0041】また、均一な帯電分布を有し、画像の長期安定化を図れるトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0042】また、一成分現像法に使用してもトナーの熱融着や凝集を生じず、また、高機能な結着樹脂を使用しても、樹脂特性を劣化させることなく添加剤の分散性を向上させ安定した現像性を維持出来るトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0043】また、導電性弾性ローラや、中間転写体を用いた電子写真方法で転写時の中抜けや飛び散りを防止し、高転写効率が得られ、中間転写体等へのフィルミングを回避し、クリーニングローラへの融着を防止できるトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0044】また、オイル塗布しないオイルレス定着で高透光性、光沢性を発現するフルカラー電子写真用トナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。そして低熔融性のシャープメル樹脂を使用したカラートナーにおいても現像ローラやドクターブレード、中間転写体等へのフィルミングを回避でき、また、高湿下での長期使用においても、感光体、中間転写体等フィルミングを防止できるトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0045】また、ベルトを使用した定着プロセスにおいても、低定着圧力、長定着ニップ構成の曲率の大きいローラを使用したベルト定着においても、紙のベルトへの非巻付き性は良好であるが、曲率が大きいことでベルトと紙が分離する時に生じる画像先端部の欠けを防止することができるトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0046】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み本発明に係るトナーの構成は、少なくとも結着樹脂、着色剤からなる負極帯電性を示すトナー母体と、少なくとも脂肪酸金属塩及び正極帯電性を示す無機微粒子からなる外添剤とから構成されるトナーである。

【0047】また、本発明に係るトナーの構成は、少なくとも結着樹脂、着色剤からなる負極帯電性を示すトナー母体と、少なくとも脂肪酸金属塩、正極帯電性を示す無機微粒子A及び負極帯電性を示す無機微粒子Bからなる外添剤とから構成されるトナーである。

【0048】また、本発明に係るトナーの構成は、少なくとも結着樹脂、着色剤からなるトナー母体に、脂肪酸金属塩を外添付着させ、前記脂肪酸金属塩が外添付着したトナー母体に機械的及び／又は熱的表面処理を施すトナーである。

【0049】また、本発明に係るトナーの構成は、少なくとも結着樹脂、着色剤からなる負極帯電性を示すトナー母体に、脂肪酸金属塩を外添付着させ、前記脂肪酸金属塩が外添付着したトナー母体に機械的及び／又は熱的表面処理を施し、前記表面処理を施されたトナーに正極帯電性を示す無機微粒子を外添処理するトナーである。

【0050】また、本発明に係るトナーの構成は、少なくとも結着樹脂、着色剤からなる負極帯電性を示すトナー母体に、脂肪酸金属塩を外添付着させ、前記脂肪酸金属塩が外添付着したトナー母体に機械的及び／又は熱的表面処理を施し、前記表面処理を施されたトナーに正極帯電性を示す無機微粒子A及び負極帯電性を示す無機微粒子Bを外添処理するトナーである。

【0051】

【発明の実施の形態】本形態において、一成分現像においては、弾性又は剛性の現像ローラ上にゴムや金属等の弾性ブレード等を一定の圧力により接触させ、トナーの薄層を形成して感光体と接触又は非接触により現像する構成である。そのため長期連続使用の際、画像濃度が低下する課題があった。また、カラー画像の光沢性、高透光性を発現させるため低溶解性のシャープメル樹脂の使用により、より現像ローラ、ドクターブレードに融着しやすくなる。

【0052】一成分現像法としては、ウレタン樹脂からなる供給ローラとシリコン樹脂又はウレタン樹脂からなる現像ローラを一定の食い込み量（0.1～1mm）により接触させ、供給ローラから現像ローラにトナーを供給し、現像ローラ上に弾性体のゴムや金属ステンレスのドクターブレードを接触使用してトナーの薄層を形成し、それを感光体と接触または非接触にて直流または交流印加してトナー像を形成する現像法に好適に使用される。このとき供給ローラと現像ローラは同方向に回転させ、現像ローラと供給ローラの周速を1:1～0.8:0.2の割合で現像ローラを早くする構成とする。また現像ローラは感光体表面に $9.8 \times 10^2 \sim 9.8 \times 10^4$ (N/m²)の圧力で圧接して感光体上の静電潜像が現像される。また弾性ブレードは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ (N/m²)の圧力で現像ローラ上に圧接してトナー層が形成される。

【0053】さらに、トナー溜めから供給されるトナーの供給量を現像ローラ上へ搬送する際の現像ローラ上のトナー搬送量を一定量に制御するため、ウレタン樹脂等からなるスポンジ状の供給ローラを現像ローラと接触させて具備する構成が取られる。

【0054】トナー溜めから供給されるトナーの供給量を現像ローラ上へ搬送する際の現像ローラ上のトナー搬送量を一定量に制御するため、ウレタン樹脂等からなるスポンジ状の供給ローラを現像ローラと接触させて具備する構成が取られる。これはトナーの搬送量を一定量に規制するために有効な手段である。しかし、長期連続使

用中に現像ローラ上のトナーの搬送量が低下したり、べた黒画像を取った場合に現像ローラ周囲は高濃度で現像されるが、その後の画像では現像ローラ上にトナーは搬送されずに濃度が急激に低下するベタ追随性が悪化する場合がある。現像ローラ上のトナーの帯電量を吸引式により測定すると帯電量が大きく低下していることが分かった。そのため電荷制御剤やシリカを増量して帯電量を上げる対策を試みたが逆に画像濃度はより低下する方向となった。さらに追求すると供給ローラ部のトナーの帯電量が大きく増加しており、つまり画像濃度の低下はトナーの帯電量が低下しているのではなくて、現像ローラに供給される前の供給ローラ部においてチャージアップしており供給ローラから現像ローラへの供給能力が低下したためである。しかしトナーの帯電を下げるように材料組成を変えると現像器周辺のトナー飛散が増加してしまう。よってトナーの飛散を防ぎながら画像濃度を確保できる構成が必要になる。ドクターブレードの圧接力を高めてトナーの帯電能力を上げる構成も有効であるが、トナーの融着を招きやすく現像ローラに傷を生じさせる。

【0055】そこで、トナー母体を負極帯電性とし、その表面に脂肪酸金属塩と正極帯電性を示す無機微粒子、または脂肪酸金属塩と正極帯電性を示す無機微粒子及び負極帯電性を示す無機微粒子を外添処理する構成、さらには脂肪酸金属塩を外添付着させた後に表面処理を施す構成、さらにはその表面処理を施したトナーに正極帯電性を示す無機微粒子、または正極帯電性を示す無機微粒子と負極帯電性を示す無機微粒子を外添処理する構成のトナーとすることにより解決できることを見出した。

【0056】これは正極帯電性を示す無機微粒子または脂肪酸金属塩により供給ローラでのトナーの過帯電を抑えと共に、トナー母体と逆帯電性の外添剤を含有することでトナー飛散を抑えることが可能となる。さらに連続使用時の画像濃度を安定化でき、またべた追随性も良好なものとなる。脂肪酸金属塩は現像ローラ上でのトナーの搬送状態をスムーズなものとし、搬送状態を常に安定化できる効果がある。特に高温下での搬送状態の安定化に効果大きい。このときの現像ローラ上のトナーの吸引式ファラデーケージ法によるトナーの帯電量が $-5 \sim -45 \mu\text{C/g}$ であることが好ましい。 $-5 \mu\text{C/g}$ 以下であるとトナー飛散が増大する。 $-45 \mu\text{C/g}$ 以上となると画像濃度が出にくい。

【0057】また、本形態において、感光体の表面に形成されたトナー画像を、感光体の表面に無端状の中間転写体の表面を当接させて当該表面にトナー画像を転写させる一次転写プロセスが複数回繰り返し実行され、この後、この一次転写プロセスの複数回の繰り返し実行により中間転写体の表面に形成された重複転写トナー画像を複写用紙等の転写材に一括転写させる2次転写プロセスが実行されるよう構成された転写システムを具備する電

子写真装置に好適に使用される。この時感光体と中間転写体は $9.8 \times 10^2 \sim 2 \times 10^5$ (N/m²) の圧力で圧接して感光体上のトナーが転写される。また中間転写体表面に形成されたトナー像は中間転写体の表面を転写部材が記録紙を介して $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ (N/m²) 圧力で押圧して記録材上にトナーが転写される。

【0058】このとき、2次転写時に転写材に転写されずに残留するトナーをクリーニング除去することが必要であり、バイアスを印可したローラや、ファブラス等が使用される。このときトナーがクリーニングされにくいと、中間転写体との接触によりトナーがフィルミングを生じてしまう。またローラにより除去されたトナーをこのローラから金属プレートによりスクレープする際にその金属プレートに融着し、スクレープ不良が生じてしまう。特にカラー画像の光沢性、高透光性を発現させるため低熔融性のシャープメルト樹脂の使用により、よりフィルミング、スクレープ不良が生じ易くなる。

【0059】そこで、本形態のトナーの外添剤又は表面処理の構成を使用することで、トナーの帯電性の安定化が得られ、均一な帯電性を有し、地カブリが少なく転写時の中抜けを防止できるとともに高転写効率を得ることが可能となる。クリーニング性においては、トナーの帯電性が負極性に強すぎるとクリーニング不良が生じ、それがフィルミング、スクレープ不良につながる。このクリーニング性に良好な帯電性、滑性を有する外添剤の構成とすることにより、クリーニング性を良好なものとし、フィルミング、スクレープ不良を回避できる。

【0060】また、本形態において、回転する感光体とそれぞれ色の異なるトナーを有する現像手段とを備え前記感光体上にそれぞれ異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群から構成され、像形成ユニット群全体を回転移動させ、感光体上に形成した異なる色のトナー像を転写材上に位置を合わせて重ねて転写してカラー像を形成するカラー電子写真装置に好適に使用される。

【0061】像形成ユニットは感光体や現像ローラが自転しながら、ユニット全体が公転する構成のため、現像器内ではトナーが一時的に現像ローラや供給ローラとも接触、離脱する状況が発生し、現像初期に於いて帯電の立ち上がり性が悪いと、地カブリの原因となる。

【0062】また、像形成ユニットが回転することによりトナーが上下に激しく移動するためシール部分からのトナーのこぼれが発生しやすく、そのためシール部分ではよりシールを強化する必要がある、融着現象が発生し、それが塊となって黒筋、白筋の画像ノイズの原因となる。

【0063】また、感光体上からクリーニングされ、感光体上から離れた廃トナーが再度感光体に一時的に繰返し付着する状況が必ず発生する。その廃トナーが感光体と再度繰返し接触することで感光体へのフィルミ

グが著しく発生しやすくなり、感光体の寿命低下の要因となる。

【0064】そこで、本形態のトナーの外添剤又は表面処理の構成を使用することで、トナーの帯電立ち上がり性が良好となり均一な帯電性が得られ、現像初期の地カブリの発生は皆無である。また表面良滑性の効果によりシールでの融着現象の発生、感光体へのフィルミングの発生を抑えることできる。

【0065】また、本形態では、像担持体と導電性弾性ローラとの間に転写材を挿通させ、前記導電性弾性ローラに転写バイアス電圧を付与することにより前記像担持体上にあるトナー画像を静電気力で転写材に転写するトナー転写システムを具備する電子写真装置に好適に使用される。これは、かかるトナー転写システムは、接触転写であることから、電気力以外の機械力が転写に作用して、本来転写されるべきでない感光体表面に付着した逆極性トナーが転写されたり、通紙していない状態で感光体表面に付着したトナーが転写ローラ表面を汚染し、転写紙裏面を汚染させてしまうことがあるものである。

【0066】そこで、本形態のトナーの外添剤又は表面処理の構成を使用することで、トナーの凝集を抑え、過帯電を防止し、帯電性の安定化が得られ、転写時の中抜けを防止できるとともに高転写効率を得ることが可能となる。また中間転写体や、感光体へのフィルミングの発生を防止でき、また転写紙の不要トナー粒子による汚染を防止することができる。また、転写ローラ表面へのトナーや遊離したシリカのフィルミングも防止できるので、転写ローラ表面から感光体表面へトナーや遊離したシリカが再転写することにより生ずる画像欠陥も防止することができる。小粒径トナーに対してより好適に特性を安定化することが出来る。

【0067】また、本形態では、転写プロセス後に像担持体上に残留したトナーを現像装置内に回収して再度現像プロセスに利用する廃トナーリサイクルシステムを具備する電子写真装置に好適に使用される。廃トナーが現像で再利用するため、より過帯電された又は帯電の低下したトナーが現像に戻ることで、連続繰返し使用により帯電が変動し画像濃度の低下や地かぶりが増大する現象となる。またトナー凝集しやすいため輸送管で目詰まりを起こしやすくなる。また、クリーニング器から現像器に回収されていく間のクリーニング器、クリーニング器と現像器とを繋ぐ輸送管および現像器の内部にて機械的衝撃を受けてトナーの劣化や、感光体上のフィルミングを生じてしまう。

【0068】そこで、本形態のトナーの外添剤又は表面処理の構成を使用することで、トナーの凝集を抑え、輸送管で目詰まりを起こすことなく、また過帯電を防止し帯電性の安定化が得られ、連続繰返し使用しても低温低湿下でも画像濃度やカブリを安定して維持でき、感光体上にフィルミングを防止することが可能となる。

【0069】また、本形態では、トナーを定着する手段にベルト式の定着媒体を使用する構成の定着プロセスを具備する電子写真装置に好適に使用される。そのベルトとしては耐熱性と変形自在性とを有するニッケル電鍍ベルトやポリイミドベルトの耐熱ベルトが用いられる。離形性を向上するために表面層としてシリコーンゴム、フッ素ゴム、フッ素樹脂を用いる構成である。これらの定着ベルトにおいてはこれまでは離型オイルを塗布してオフセットを防止してきた。オイルを使用せずに離型性を有するトナーにより、離型オイルを塗布する必要はなくなった。しかし離型オイルを塗布しないと帯電しやすく、未定着のトナー像がベルトと近接すると帯電の影響により、トナー飛びが生じる場合がある。特に低温低湿下において発生しやすい。またトナーが高温オフセット防止のため一定以上の高分子量成分を付加し、ある程度の弾性要素を持たせたとき、トナーの細い縦線のパターンを描いた紙が曲率の大きいベルトからの隔離時に先端部がベルトに持っていかれる先端オフセットが生じる場合がある。

【0070】そこで、本形態のトナーの外添剤又は表面処理の構成及びシャープ分布の分子量特性を有するトナーを使用することで、トナーの過帯電性を抑制できベルトとも静電気によるトナーの飛びを抑えられる。またベルトからの隔離時に先端部がベルトに持っていかれるオフセットトナーの分子量分布と滑性の効果により防止することが可能となる。

【0071】また、有機感光体を使用した場合、表面にスチルベンやヒドラゾン、トリフェニルアミン系化合物等の電荷輸送剤をポリカーボネート樹脂に分散させ、これを膜厚15～25 μm 程度に塗布している。しかし、本来ならフィルミングのしにくい材料でありながら、シリコーンオイル系の材料により処理、被覆したシリカを使用したトナーにおいて、感光体へのフィルミングが発生する現象が現われた。

【0072】これは有機感光体に使用しているポリカーボネート樹脂のような樹脂膜を有するものには親和性が強いと、シリコーンオイル系の材料により処理、被覆したシリカを使用したトナーによって、感光体へのフィルミングが発生し、さらには転写ローラ、中間転写体へのフィルミングが発生したものと考えられる。この要因を追求すると、シリカにシリコーンオイル系の材料を処理する際にすべてシリカに反応や付着するのではなく、シリカ中に、例えばジメチルシリコーンオイルで処理した場合、そのジメチルシリコーンオイルの残留成分が残存しており、この残存量が感光体等へのフィルミングを誘発している影響が大きいことが判明できた。トナーの流動性が向上すると、感光体上の転写時の残留トナーのクリーニング性に負荷がかかりやすくなり、感光体や、中間転写体へのフィルミングがより発生しやすい構成となる。そのためトナー母体に対して、脂肪酸金属塩を添

加することにより、フィルミングの発生を抑え、かつ現像性、耐久性を満足させることが可能となる。

【0073】トナーは構成材料である結着樹脂と着色剤とその他必要に応じて添加される電荷制御剤等の内添剤を予備混合で均一乾式混合し、そして熱により熔融混練して着色剤や内添剤を結着樹脂中に分散し、冷却後粉砕分級処理により所定の粒度分布とした着色微粒子であるトナー母体に、外添剤を外添混合処理することでトナーが作成される。

【0074】脂肪酸金属塩は、ステアリン酸金属塩、パルミチン酸、オレイン酸等の金属塩が好ましい。金属としては、亜鉛、ナトリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウムが好ましい。特に好ましくは、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸マグネシウムである。

【0075】さらにこれらの融点が、示差走査熱量測定において昇温時のピーク温度が100～180℃であることが好ましい。より好ましくは、110～170℃、さらに好ましくは115～160℃であることが好ましい。ピーク温度が100℃より小さいと、保存性が悪化して熱凝集を起こしやすくなる。また感光体にや中間転写体や現像ローラにフィルミングを生じる。ピーク温度が180℃より大きいと、耐オフセット効果が低下する。

【0076】BET比表面積が0.1～50 m^2/g であることが好ましい。比表面積が0.1 m^2/g より小さいと、耐フィルミング性が低下し、トナーとの遊離が多くなり画像劣化を生じる。表面処理が不十分となりその効果が半減する。50 m^2/g より大きいと、分散性が低下しトナー母体との混合性が低下する。定着性、フィルミング性、現像性が悪化する。

【0077】無機微粉末としてはアルミナ、チタニア、シリカが適する材料である。正極帯電性を有する無機微粉末はアミノシランやアミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイルで処理される。さらに疎水性処理を高めるため、ヘキサメチルジシラザンやジメチルジクロロシラン、他のシリコーンオイルによる処理の併用も好ましい。例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイルのうちの少なくとも1種類以上で処理することが好ましい。

【0078】またシランカップリング処理剤としては、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン等がある。シランカップリング剤処理は、微粉体を攪拌等によりクラウド状としたものに気化したシラ

ンカップリング剤を反応させる乾式処理又は、微粉体を溶媒中に分散させたシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法等により処理される。

【0079】負極帯電性を有する無機微粉末は、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル等のシリコンオイルにより処理されたものが好適に使用される。

【0080】処理は無機微粉末とシリコンオイル等の材料とをヘンシェルミキサ等の混合機により混合する方法や、シリカヘシリコンオイル系の材料を噴霧する方法、溶剤にシリコンオイル系の材料を溶解或いは分散させた後、シリカ微粉末と混合した後、溶剤を除去して作成する方法等がある。無機微粉末100重量部に対して、シリコンオイル系の材料は0.1～8重量部配合されるのが好ましい。

【0081】このとき無機微粉末は、窒素吸着によるBET比表面積は30～350m²/gが好ましい。より好ましい比表面積は50～300m²/g、さらに好ましくは80～250m²/gの範囲にあるのが好ましい。比表面積が30m²/gより小さいと、トナーの流動性が向上せず、保存安定性が低下する。比表面積が350m²/gより大きいと、凝集が悪化し、均一な外添処理が難しくなる。トナー母体粒子100重量部に当たり0.1～5重量部、好ましくは0.2～3重量部配合される。0.1重量部より小さいとトナーの流動性が向上せず、5重量部より大きいと浮遊シリカが増加し、機内を汚染する。

【0082】また正極帯電性を有する無機微粉末Aと負極帯電性を有する無機微粉末Bの比表面積比が1:1～70:1で、無機微粉末Aの比表面積を無機微粉末Bよりも大きくすることである。これにより相互作用による帯電の安定化、帯電の立ち上がり性の維持、脂肪酸金属塩との相互作用によるクリーニング性、転写性が向上し、また定着時の画像の乱れを防止できる。

【0083】無機微粉末Aの比表面積が小さくなると帯電安定性の効果がなくなり、トナーが過帯電し画像濃度の低下を招く。帯電の立ち上がり性が悪化し、かぶり、転写不良が生じる。逆に比率が70を超えると無機微粉末Aと無機微粉末Bの混在性が低下し、相互作用による帯電の安定化が低下し、また脂肪酸金属塩との相互作用弱くなる。廃トナーリサイクル性の低下、転写性の低下が生じる。

【0084】また正極帯電性を有する無機微粉末Aと負極帯電性を有する無機微粉末Bの混合比率は50:50～95:5の割合で正極帯電性を有する無機微粉末Aの添加量が同等又はそれ以上となるように混合することが好ましい。無機微粉末Bの割合が50を超えると過帯電が激しくなりベタ追随性が悪化する。無機微粉末Bの割合が5をより少なくなると帯電性の低下が生じ、地かぶ

り、廃トナー量が増大する傾向となる。

【0085】無機微粉末の帯電量はノンコートのフェライトキャリアとの摩擦帯電のブローオフ法により測定したものである。25℃45%RHの環境下で、100mlのポリエチレン容器にキャリア50gとシリカ等0.1gを混合し、縦回転にて100min⁻¹の速度で5分、30分間攪拌した後、0.3g採取し、窒素ガス1.96×10⁴(Pa)で60secブローした。

【0086】正帯電性では5分間攪拌後の5分値が+100～+800μC/gで、30分間攪拌後の30分の値が+50～+400μC/gであることが好ましい。30分値での帯電量が5分値での帯電量の40%以上を維持しているシリカが好ましい。低下率が大いだと長期連続使用中での帯電量の変化が大きく、一定の画像を維持できなくなる。

【0087】負帯電性では5分値が-100～-800μC/gで、30分の値が-50～-400μC/gであることが好ましい。高い帯電量のシリカでは少量の添加量で機能を発揮できる。

【0088】これらの帯電性を有することで連続長期使用中にトナーと供給ローラとの摩擦帯電が過帯電され、現像ローラ上のトナー搬送量の低下とべた追随性が悪化することを改善せしめ、その過帯電を防止して高画像濃度とべた追随性を維持できる効果が得られる。特にウレタン樹脂を使用した供給ローラにおいてより有効に作用する。さらに転写性が改善されとともに、クリーニング性も向上する。トナーの凝集性を抑え、転写中抜けを防止でき、低温低湿下での連続使用において画像特性を安定化でき、画像濃度の維持に効果が得られる。また廃トナーリサイクル性も向上する。

【0089】デジタル高画質、高彩色再現性カラー化、定着ローラにオフセット防止用のオイルを使用しないで高透光性と耐オフセット性の両立を図るため、従来は高分子量成分の少ない分子量分布の狭いシャープメルトな結着樹脂を使用していた。この構成では透光性を確保できるが、オフセットが生じるため定着ローラにオイルを塗布する必要があった。さらにシャープメルトなポリエステル樹脂の使用により、顔料、電荷制御剤などの内添加剤の分散が非常に困難で、カブリや帯電不良による転写性の低下、クリーニング性の悪化、感光体や現像ローラへのフィルミング、帯電の立ち上がりの劣化、くり返し使用時における電荷量低下による画像濃度の低下等の不都合が発生する。

【0090】トナーの結着樹脂としてポリエステル樹脂を使用し、そのポリエステル樹脂の酸価を5～30とすることで、帯電性の安定化が図られる。またトナー凝集も防止することが可能となり、長期間連続して使用しても感光体、中間転写体、現像ローラへのフィルミングを防止することが可能となる。混練時での定着助剤の分散をより良好なものとするができるためであり、正帯

電性シリカと樹脂の酸価により電荷を一定レベルに保持できる効果があるものと考えられる。5以下であるとカブリが増大する傾向にある。30より大きくなると耐湿性が低下する。

【0091】さらに結着樹脂に一定の高分子量成分を具備するポリエステル樹脂を併用することで、高透光性、高色再現性を確保でき、かつ定着オイルを必要とせずとも、より高温域にまでオフセット幅を広げられる構成を創出した。しかし、現像においては帯電性を上げるために強い強いストレスがかけられ、また中間転写体のクリーニングにおいてもクリーニング性を上げるため強い負荷がかけられる。また現像ユニット自体が公転する構成ではトナーにかかるストレスはより強いものであり、これらのストレスに耐えかつ定着での高透光性、光沢性を発現させる必要がある。

【0092】そのため、一定の高分子量成分を具備するポリエステル樹脂を結着樹脂とするトナー母体に対し、脂肪酸金属塩と正極帯電性を示す無機微粒子、または脂肪酸金属塩と正極帯電性を示す無機微粒子及び負極帯電性を示す無機微粒子を外添処理する構成、さらには脂肪酸金属塩を外添付着させた後に表面処理を施す構成、さらにはその表面処理を施したトナーに正極帯電性を示す無機微粒子、または正極帯電性を示す無機微粒子と負極帯電性を示す無機微粒子を外添処理する構成をも併用することにより高透光性を維持しながら耐久性、転写性、リサイクル性、帯電性をより良好なものとし、定着性と現像性、耐久性をより良好に両立させることが可能となることを見出した。

【0093】本形態に好適に使用される結着樹脂は、アルコール成分とカルボン酸、カルボン酸エステル及びカルボン酸無水物等のカルボン酸成分との重縮合によって得られるポリエステル樹脂が好適に使用される。

【0094】2価カルボン酸又は低級アルキルエステルとしては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂肪族二塩基酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの脂肪族不飽和二塩基酸、及び無水フタル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族二塩基酸、及びこれらのメチルエステル、エチルエステル等を例示することが出来る。この中でコハク酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族二塩基酸及びそれらの低級アルキルエステルが好ましい。コハク酸とテレフタル酸、若しくはフタル酸とテレフタル酸とを組合わせた使用が好ましい。

【0095】3価以上のカルボン酸成分としては1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサトリカルボ

ン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール三量体酸及びこれらの酸無水物、アルキル(炭素数1~12)エステル等が挙げられる。

【0096】2価アルコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物、などのジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどのトリオール、及びそれらの混合物を例示することが出来る。この中でネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物が好ましい。

【0097】3価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0098】重合は公知の重縮合、溶液重縮合等を用いることが出来る。これによって耐塩ビマット性やカラートナーの色材の色を損なうことなしに、良好なトナーを得ることができる。

【0099】多価カルボン酸と多価アルコールの使用割合は通常、カルボキシル基数に対する水酸基数の割合(OH/COOH)で0.8~1.4が一般的である。

【0100】デジタル高画質、高彩色再現性カラー化、定着時にオフセット防止用のオイルを使用しないベルト式の定着プロセスにおいて高透光性と耐オフセット性の両立を図るため、さらには廃トナーリサイクルの実現、中間転写体を使用した転写工程での高転写性、そして接触式一成分現像における現像ローラ、供給ローラでの長期安定して使用可能ならしめるため、溶融混練されたトナーの分子量分布を一定値範囲に設定されたトナー母体と外添処理剤に脂肪酸金属塩を使用することにより良好な特性を発現することができる。さらに、脂肪酸金属塩と正極帯電性を示す無機微粒子、または脂肪酸金属塩と正極帯電性を示す無機微粒子及び負極帯電性を示す無機微粒子を外添処理する構成、さらには脂肪酸金属塩を外添付着させた後に表面処理を施す構成、さらにはその表面処理を施したトナーに正極帯電性を示す無機微粒子、

または正極帯電性を示す無機微粒子と負極帯電性を示す無機微粒子を外添処理する構成をも併用することにより、安定した電子写真現像、定着を維持することができる。従来のカラートナーでは透光性を確保するため、高分子量成分の少ない分子量分布の狭いシャープメルトな結着樹脂を使用していた。この構成では透光性を確保できるが、オフセットが生じるため定着ローラにオイルを塗布する必要があった。

【0101】本発明ではシャープな分布を有する高分子量成分を具備することで、高透光性を確保できかつ定着オイルを必要とせずとも、オフセットを防げる構成を創出した。

【0102】具体的にはトナーの結着樹脂としてGPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ、高分子量領域に存在する成分として 3×10^4 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上有する樹脂から構成される。

【0103】この構成により後述する混練条件により、混練時のせん断力により高分子量成分が分子切断し、混練後のトナーの分子量が最適な構成となり、高透光性を阻害する高分子成分を低分子量化できて、高透光性が確保できると共に、低分子量化した高分子成分によりオフセットを防止できる。さらには内部添加する顔料や電荷制御剤等の分散性をより向上することが可能となる。高分子量領域に存在する成分として 3×10^4 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上含有することにより実現できる。 3×10^4 以上の分子量成分を含まないと、適正な混練が行われず、分散が不良となり、またオフセットを防止できる効果がなくなる。

【0104】結着樹脂の分子量極大ピークが 2×10^3 より小さいと樹脂が軟弱になりすぎ、耐久性が低下すると共に混練時のせん断力がかからずに分散性が低下した構成となる。分子量極大ピークが 3×10^4 より大きいと、OHPの透光性を低下させる要因となる。

【0105】また結着樹脂の分子量極大ピークは、好ましくはGPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つ有する構成とすることである。更に好ましくは $4 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つ有する構成である。

【0106】また高分子量領域に存在する成分として、好ましくは 1×10^5 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し3%以上有することが好ましい。さらには高分子量領域に存在する成分として、 3×10^5 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し0.5%以上有することが好ましい。

【0107】好ましくは高分子量領域に存在する成分として、 $8 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ の分子量成分を結着樹脂全体に対し3%以上有し、かつ 1×10^7 以上の成分は含有しない構成が好ましい。

【0108】更に好ましくは、高分子量領域に存在する成分として、 $3 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6$ の高分子量成分を結着樹脂全体に対し1%以上有し、かつ 9×10^6 以上の成分は含有しない構成である。

【0109】更に好ましくは、高分子量領域に存在する成分として、 $7 \times 10^5 \sim 6 \times 10^6$ の高分子量成分を結着樹脂全体に対し1%以上有し、かつ 6×10^6 以上の成分は含有しない構成である。

【0110】高分子量成分が多すぎると、あるいは巨大すぎると混練時に巨大分子量成分が残留し、透光性を阻害する。また樹脂自体の製造効率が低下する。現像ローラ供給ローラに不要な傷を付け画像に縦筋を生じさせる。

【0111】さらに、混練処理されたトナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有する構成とすることである。

【0112】好ましくはトナーの低分子量側に存在する分子量極大ピークが、GPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つ有し、さらに好ましくは $4 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つ有する構成である。

【0113】また、トナーの高分子量側に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの位置が、GPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $4 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ の領域に少なくとも一つ有し、さらに好ましくは $6 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の領域に分子量極大ピーク又はショルダーを少なくとも一つ有する構成である。

【0114】低分子量側に存在するトナーの分子量分布の分子量極大ピーク位置が、 2×10^3 より小さくなると耐久性が悪化し、 3×10^4 より大きくなると定着性が悪化し、透光性が低下する。

【0115】また、高分子量側に存在するトナーの分子量分布の分子量極大ピーク又はショルダーの位置が、 3×10^4 より小さくなると、耐オフセット性が低下し、保存安定性が悪化する。現像性の悪化と廃トナーリサイクル性も低下する。 1×10^6 より大きくなると粉碎性が低下し、生産効率の低下を招く。

【0116】さらに、トナーの高分子量領域に存在する成分として、 3×10^5 以上の高分子量成分の含有量が結着樹脂全体に対し10wt%以下であることが好ましい。 3×10^5 以上の高分子量領域に存在する成分が多くなり、あるいは巨大の状態は、混練時にトナー構成材料に均一な混練ストレスが加わらず、混練状態が不具合となった結果である。これにより透光性が著しく阻害される。また分散不良によるカブリの増大、現像ローラ、供給ローラの傷の発生、トナーの粉碎性が悪化し製造効率が低下する。

【0117】より好ましくは、 5×10^5 以上の高分子量成分の含有量が結着樹脂全体に対し5%以下であり、さらに好ましくは、 1×10^6 以上の高分子量成分の含有量が結着樹脂全体に対し1%以下、若しくは含有しない構成である。

【0118】また、トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの分子量分布の高さをHa、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さをHbとすると、 Hb/Ha を0.15～0.9とすることである。

【0119】 Hb/Ha が、0.15より小さくなると耐オフセット性が悪化し、保存安定性も低下し、現像スリーブや感光体へのフィルミングを助長する結果となる。0.9より大きくなると現像ローラ供給ローラに傷を生じさせ、また粉碎性が悪化し、生産性が低下しコストアップにつながる。より好ましくは、 Hb/Ha が0.15～0.7、さらに好ましくは、 Hb/Ha が0.2～0.6である。

【0120】また、高透光性を確保できかつ定着オイルを必要とせずとも、オフセット防止のため、トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有する構成で、分子量 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線に着目し、その分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1と基準として、その分子量極大ピーク又はショルダーの高さに対して90%の高さに相当する分子量をM90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%の高さに相当する分子量をM10とした場合、 $M10/M90$ が6以下とすることで実現できる。さらには、 $(M10-M90)/M90$ が5以下とすることで実現できる。

【0121】上記M10/M90、さらには、 $(M10-M90)/M90$ の値（分子量分布曲線の傾き）を規定することは超高分子量成分の分子切断の状態を定量化できるものであり、この値が上記記載した値以下（分子量分布曲線の傾きが急峻であることを示唆する）である場合には、透光性を阻害している超高分子量成分が混練時の切断により無くなり、高透光性を有するようになる。さらには、この高分子側に現れる急峻なピークの高分子量成分が耐オフセット性に寄与し、オイルを使用せずともカラートナーのオフセットの発生を防ぐことが可能となる。

【0122】さらにはこの超高分子量成分を分子切断する際に、顔料や電荷制御剤、離型剤、定着助剤等の内部添加剤の高分散化処理を可能とすることができ、帯電量が均一化し、鮮明な解像度を有し、長期連続使用しても

耐久性を悪化させることがない。また廃トナーリサイクル時のカブリを大きく低減できる。さらには転写時の中抜けを防止でき高効率な転写性を得ることが可能となる。

【0123】M10/M90の値が6より大きい場合、 $(M10-M90)/M90$ が5より大きい場合には、依然超高分子量成分が残存し、透光性を阻害する。より好ましくはM10/M90の値が5.5以下であり、 $(M10-M90)/M90$ が4.5以下である。さらに好ましくは、M10/M90の値が4.5以下であり、 $(M10-M90)/M90$ が3.5以下である。

【0124】さらには、前記した結着樹脂のポリエステル樹脂の分子量特性と組合わせて使用する構成が重要である。つまり、一定の高分子量領域に存在する成分を有する樹脂を混練することにより上記特性範囲内に合せ込むことが可能となるわけである。つまり結着樹脂が上記特性の範囲を外れていると、混練後のトナー特性も上記特性内に入っていない。

【0125】そして、デジタル高画質化、高彩色再現性カラー化、接触式一成分現像における現像ローラ、供給ローラでの長期安定して使用可能ならしめるため、定着ローラにオフセット防止用のオイルを使用しないで高透光性と耐オフセット性の両立を図るため、さらには廃トナーリサイクルの実現、中間転写体を使用した転写工程での高転写性実現のため、これらのトナー母体の分子量構成と外添剤に脂肪酸金属塩とを使用することにより、長期安定性を得ることができる。

【0126】また、結着樹脂、トナーの平均分子量の規定も重要である。トナーの主成分であるポリエステル樹脂の重量平均分子量Mwfが10000～40万、重量平均分子量Mwfと数平均分子量Mnfの比Mwf/MnfをWmfとすると、Wmfが3～100、Z平均分子量Mzfと数平均分子量Mnfの比Mzf/MnfをWzfとすると、Wzfが10～2000、高化式フローテスタによる1/2法による熔融温度（以下軟化点）が80～150℃、流出開始温度は80～120℃、樹脂のガラス転移点が45～65℃の範囲であるポリエステル樹脂を成分とすることが好ましい。

【0127】Z平均分子量は最もよく高分子量側のテリング部における分子量の大きさと量を表し、混練時の内添剤の分散性、定着性、耐オフセット性に大きな影響を与える。Mzfが大きいほど樹脂強度が増大し、熱熔融混練時の粘度が増大して、分散性が著しく向上する。カブリ、トナー飛散を抑えることが出来るとともに、高温低湿下、高温下での環境変動を抑制できる効果が得られる。Mzf/Mnfが大きくなることは、超高分子量領域まで幅広く広がっているものである。

【0128】好ましくはMwfが11000～40万、15000～40万であり、より好ましくは、Mwfが10000～20万、Wmfが3～30、Wzfが10

～500、軟化点が90～150℃、流出開始温度は85～115℃、ガラス転移点が52～59℃の範囲であるポリエステル樹脂を成分とすることが好ましい。

【0129】さらに好ましくは、 Mwf が10000～10万、 Wmf が3～10、 Wzf が10～100、軟化点が90～140℃、流出開始温度は85～110℃、ガラス転移点が53～59℃の範囲であるポリエステル樹脂を成分とすることが好ましい。

【0130】結着樹脂の Mwf が10000より小さく、 Wmf が3より小さく、 Wzf が10より小さく、軟化点が80℃より小さく、流出開始温度が80℃より小さく、ガラス転移点が45℃より小さくとなると、混練時の分散性が低下し、カブリの増加や廃トナーリサイクル時の耐久性の悪化を招く。また混練時の混練ストレスが充分にかからず、分子量を適正值に維持できなくなる。さらには耐オフセット性、高温保存性の悪化、さらには廃トナーリサイクル時の特に高温高湿環境下で、クリーニングブレードや感光体へのフィルミングが発生する。

【0131】結着樹脂の Mwf が40万より大きく、 Wmf が100より大きく、 Wzf が2000より大きく、軟化点が150℃より大きく、流出開始温度120℃ガラス転移点が65℃より大きくとなると、機械の処理中の負荷が過大となり生産性の極端な低下やカラー画像での透光性の低下や定着強度の低下につながる。

【0132】上記した結着樹脂を溶融混練処理において強い圧縮せん断力にて混練することで従来にない特性を発現することが可能となる。オイルを用いない定着でカートナーの高い透光性と耐オフセット性を両立させることが出来る。つまり従来にない超高分子量成分を付与した結着樹脂を従来以上の強い圧縮せん断力により、超高分子量成分を低分子量化しそれにより高透光性が発現し、さらにはこの低分子量化した超高分子量成分の存在により耐オフセット性も満足できる。

【0133】また超高分子量成分を有するため、混練時に高いせん断力がかかるため、着色剤がより均一に分散させることが可能となり、より透光性が良化し、高画質、高彩色再現性が得られる。

【0134】さらにはポリエステル樹脂を成分とする混練後のトナーの重量平均分子量 Mwv が8000～30万、重量平均分子量 Mwv と数平均分子量 Mnv の比 Mwv/Mnv を Wmv とすると、 Wmv が2～100、 Z 平均分子量 Mzv と数平均分子量 Mnv の比 Mzv/Mnv を Wzv とすると、 Wzv が8～1200であることが好ましい。この適性範囲にトナーを高圧縮せん断力による混練処理することにより、オイルを用いない定着でカートナーの高透光性と耐オフセット性を両立させることが可能となる。

【0135】好ましくは Mwv が11000～30万、より好ましくは Mwv が13000～30万である。さ

らに好ましくは Mwv が8000～20万、 Wmv が2～30、 Wzv が8～100であることが好ましい。

【0136】さらに好ましくは Mwv が8000～10万、 Wmv が2～10、 Wzv が8～50であることが好ましい。

【0137】 Mwv が8000より小さく、 Wmv が2より小さく、 Wzv が8より小さくなると、混練時の分散性が向上せず、カブリの増加や廃トナーリサイクル時の耐久性の悪化、さらには耐オフセット性、高温保存性の悪化、さらには廃トナーリサイクル時の特に高温高湿環境下で、クリーニングブレードや感光体へのフィルミングが発生する。

【0138】結着樹脂の Mwv が30万より大きく、 Wmv が100より大きく、 Wzv が1200より大きくなると、機械の処理中の負荷が過大となり生産性の極端な低下やカラー画像での透光性の低下た定着強度の低下につながる。

【0139】よって樹脂の分子量が小さいと、ローラからの適度な圧縮せん断力受けられず、結着樹脂中の内添剤の分散性を向上することが出来ないし、オフセットが生じる。つまり一定値以上の分子量を有することが必要となる。

【0140】そして Mwf/Mwv が1.2～10、 Wmf/Wmv が1.2～10、 Wzf/Wzv が2.2～30の範囲に収まることで可能となるものである。

【0141】より好ましくは Mwf/Mwv が1.2～5、 Wmf/Wmv が1.2～5、 Wzf/Wzv が3～20の範囲が好ましい。

【0142】さらに好ましくは Mwf/Mwv が1.5～4、 Wmf/Wmv が1.5～3、 Wzf/Wzv が3～15の範囲が好ましい。

【0143】 Mwf/Mwv が1.2より小さく、 Wmf/Wmv が1.2より小さく、 Wzf/Wzv が2.2より小さくなると、圧縮せん断力が十分に働かず、内添剤の分散性が向上しないとともに、透光性が向上しない。また廃トナーをリサイクルする際、分散性不良の影響でカブリの増大が発生する。クリーニングでのブレードからの圧力により感光体へのフィルミングを誘発する。また高分子量成分の影響で定着性が低下する。

【0144】 Mwf/Mwv が10より大きく、 Wmf/Wmv が10より大きく、 Wzf/Wzv が30より大きくなると、圧縮せん断力の圧力が働きすぎ、逆に電荷制御剤等の内添剤が相互に凝集を生じ、分散性の低下につながり、廃トナーリサイクル性の低下、画像濃度の低下、転写不良の発生を招く。特に下記で示すポリエステル樹脂に電荷制御剤としてサリチル酸金属錯体や、ベンジル酸金属錯体を使用した場合により顕著に発生する現象である。

【0145】オイルを使用しないカラー画像においては耐オフセット性が悪化し、分散性の低下により透光性の

低下やオフセットによる二重写り、画像のにじみが発生する。

【0146】高せん断力による混練により、より定着性、現像性、耐久性等の特性が向上する。

【0147】そのロールの温度設定及び温度勾配、回転数及び負荷電流の混練条件と結着樹脂の軟化点、流出開始温度、ガラス転移点を最適な条件で処理することにより向上する。

【0148】2本ロールの回転数比を1.1倍から2.5倍の範囲で行うことにより混練時に適切なせん断力が生じ、結着樹脂の分子切断、着色剤等の内部添加剤の分散性が向上し、定着性、現像性が向上する。加熱してトナーを溶融し巻き付ける側のロールの回転比を高くする構成である。1.1倍以下であると適切なせん断力が生じず、分散性が向上せず、透光性が悪化する。逆に2.5倍以上であると、生産性が急激に低下し、また分散性が向上せず、現像性の悪化を招く。

【0149】またこのときの2本のロールにかかる負荷電流値の比を1.25～1.0の範囲となるような条件で混練することで、適切なせん断力が加わりより内添剤の分散性が向上する。この範囲よりも小さいと分散性が向上せず、透光性が悪化する。また生産性も低下する。逆にこの範囲よりも大きいと、ローラにかかる負荷が大きくなりすぎ、超高分子量成分がより低分子量化しすぎるため、耐オフセット性が低下し、オフセットが発生するようになる。

【0150】一方のロールにおいて、原料を供給する前半部（IN側）と混練された材料を取出す後半部（OUT側）とに温度差をもうける構成とする。IN側では供給された材料をローラに溶融巻き付けさせるため温度を高めに設定し、OUT側は温度を下げて材料にせん断力を与えて、樹脂の分子切断と内添剤の分散性を向上させる。OUT側の領域はロールの半分以上とすることが望ましい。低温度での処理を長く行うことでより特性が向上する。

【0151】そのIN側の加熱するロール温度は結着樹脂の樹脂軟化点よりも低く設定する。好ましくは軟化点よりも10℃、より好ましくは20℃下げた温度よりも低い温度に設定する。

【0152】ロール間の狭ギャップ間での混練処理されるため、軟化点よりも低い温度でも溶融しロールに巻き付けることが出来る。これにより材料に適切なせん断力を与えることができ、樹脂の分子切断と内添剤の分散性を向上させることができる。樹脂軟化点よりも高く設定して処理すると、混練中でのせん断力が不十分となり内添剤の分散性が不均一となる。逆に樹脂軟化点よりも70℃以下に下げると樹脂が溶けきれないまま搬送されることになり、分散性の低下、材料の落下を生じ生産性の低下を招く。

【0153】またIN側のロール温度は樹脂の流出開始

温度よりも50℃低い温度以上で、樹脂の流出開始温度よりも20℃高い温度以下とする温度条件で行う。これにより樹脂に適切なせん断力が作用し樹脂の分子切断と内添剤の分散性が向上する。樹脂の流出開始温度よりも50℃低い温度以下での処理は巻き付きが不能となり材料が落下してしまい生産性が低下する。樹脂の流出開始温度よりも20℃高い温度以上での処理はIN側でのせん断力が弱くなり、顔料の分散性が低下する。

【0154】IN側とOUT側のロールの温度差は樹脂軟化点よりも90℃低い温度から、20℃低い温度内で処理することにより特性が向上する。IN側からOUT側に搬送された材料が温度差を設けることは、IN側にある程度溶融され、内添剤が樹脂中でばらされた状態にあり、それがOUT側の低温度により強いせん断力を受け、分散性が均一なものとなる。また樹脂の分子切断も適切に行える。樹脂軟化点よりも90℃低い温度以下となると生産装置に負担がかかり生産性の低下となる。樹脂軟化点よりも20℃低い温度以上で処理すると、温度差によりせん断作用力が弱くなり、内添剤の分散性や結着樹脂の分子切断性が低下する。

【0155】さらにIN側とOUT側のロールの温度差は樹脂流出開始温度よりも70℃低い温度から、樹脂流出開始温度で処理することにより特性が向上する。IN側からOUT側に搬送された材料が温度差を設けることは、IN側にある程度溶融され、内添剤が樹脂中でばらされた状態にあり、それがOUT側の低温度により強いせん断力を受け、分散性が均一なものとなる。また樹脂の分子切断も適切に行える。樹脂軟化点よりも90℃低い温度以下となると生産装置に負担がかかり生産性の低下となる。樹脂軟化点よりも20℃低い温度以上で処理すると、温度差によりせん断作用力が弱くなり、内添剤の分散性や結着樹脂の分子切断性が低下する。

【0156】2本のロール間の温度差（加熱側のロールのIN側の温度ともう一方のロール温度）を樹脂のガラス転移点の1/2の温度以上とすることにより特性が向上する。好ましくは樹脂のガラス転移点以上である。

【0157】ガラス転移点は樹脂の状態がガラス状からゴム状に移る点であり、この遷移しつつある状態で冷却されたもう一方のロールから強いせん断力を受けることによりガラス転移点を支配している樹脂の高分子成分に集中してせん断力が作用しやすくなり分子切断性と内添剤の分散性が向上するものと考えられる。1/2としたことは温度のみでなく圧力も強く作用しているためである。1/2よりも低くなるとせん断力が適切に作用せず、樹脂の分子切断、内添剤の分散性が向上しない。

【0158】また加熱するロールのIN側とOUT側で温度差を設け、その温度差を樹脂のガラス転移点よりも20℃低い温度以上に設定することで効果が高まる。好ましくは40℃以上低い温度以上に設定することである。

【0159】それよりも低い温度であると、樹脂へのストレスが弱まり、樹脂の分子切断性、分散性が低下する。逆にガラス転移点よりも30℃高い温度以上に設定すると、カブリが多くなる傾向にあることが分かった。詳細は追求できないが冷却時の温度差により内添剤の凝集が生じているものと推定する。

【0160】また、結着樹脂が溶融してロールに巻付いた状態のトナー溶融膜の表面温度をローラ温度以上とする状態で混練を行うことが好ましい。好ましくはロール温度よりも5℃以上、より好ましくは20℃以上である。

【0161】ロール間でのせん断力を強くすることで、溶融膜の温度が上がる傾向にあるがその上昇程度を抑えることにより、適切なせん断力を生じさせることが可能となる。ローラ温度よりも60℃以上高くなりすぎると、樹脂と電荷制御剤との反応が生じ易くなり。混練架橋が生じ、透光性に悪影響を与えるかねない。

【0162】また加熱されたロール表面にトナーの溶融膜が形成された後、ロールの加熱温度を下げることで、混練のせん断力が溶融された状態でより強固なものとなる。この時の低下させる温度幅は大きすぎるとロール上でトナーの溶融層が剥離し、欠けが飛散するようになる。よって10℃以上で、樹脂のガラス転移点、又は樹脂の軟化点よりも50℃低い温度までの範囲が適当である。

【0163】以上の状態で処理することにより、混練時の高分子量の分子切断を適当な状態で行え、又内添剤特に顔料と電荷制御剤を均一に混練分散することができ、特にカラートナーでの透光性とオイルを使用しない定着において耐オフセット性の両立を実現させることが出来る。

【0164】さらにより分散の均一性を高められ、廃トナーリサイクル性、高転写性、現像性を向上させることが可能となる。また高温高湿下、低温低湿下での特性を安定化させることが出来る。

【0165】さらに、2本のロールに原料を投入するのであるが、投入に材料が飛散し舞上る現象が避けられない。特に比重の軽い電荷制御剤が特に舞上りやすい。この舞上った材料は局所集塵等で集塵しないと周辺の機器を汚染し、トナーのコンタミを生じてしまう。そのためこの原料投入に工夫が必要となる。本構成では、トナー構成材料を原料供給フィーダから2本のロール間に投入する際、原料フィーダを冷却側のロール(RL2)側から挿入し、投入箇所を加熱側のロール(RL1)と前記ロール(RL2)の最近接点から前記ロール(RL1)の回転方向と逆方向に20°～80°までの範囲内でロール(RL1)の表面上に落下させることにした。

【0166】樹脂の分子量は、数種の単分散ポリスチレンを標準サンプルとするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によって測定された値であ

る。

【0167】装置は、東ソー社製HPLC8120シリーズ、カラムはTSKgel super HM-H H4000/H3000/H2000(7.8mm径、150mm×3)、溶離液THF(テトラヒドロフラン)、流量0.6ml/min、試料濃度0.1%、注入量20μL、検出器RI、測定温度40℃、測定前処理は試料をTHFに溶解後0.45μmのフィルターでろ過しシリカ等の添加剤を除去した樹脂成分を測定する。測定条件は、対象試料の分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により得られる検量線における分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される条件である。

【0168】また、結着樹脂の軟化点は、島津製作所のフローテスタ(CFT500)により、1cm³の試料を昇温速度6℃/分で加熱しながらプランジャーにより1.96×10⁶N/m²の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのダイから押し出して、このプランジャーのピストンストロークと温度との関係における昇温温度特性との関係から、ピストンストロークが立上がり始める温度が流出開始温度(Ti)、曲線の最低値と流出終了点の差の1/2を求め、それと曲線の最低値を加えた点の位置における温度を1/2法における溶融温度(軟化点Tm)となる。

【0169】また樹脂のガラス転移点は示差走査熱量計を用い、100℃まで昇温し、その温度にて3分間放置した後、降温速度10K/minで室温まで冷却したサンプルを、昇温速度10K/minで昇温して熱履歴を測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線とピークの立上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度を言う。

【0170】DSCによる吸熱ピークの融点は、島津製作所の示差熱量分析計DSC-50を使用した。5K/minで200℃まで昇温し、5分間保温10℃まで急冷後、15分間放置後5K/minで昇温させ、吸熱(融解)ピークから求めた。セルに投入するサンプル量は10mg±2mgとした。

【0171】また本形態ではトナーの電荷制御の目的で結着樹脂に電荷制御剤を配合する。好ましい材料としてはサリチル酸金属塩又は金属錯体、ベンジル酸誘導体の金属錯体、フェニルボレイト4級アンモニウム塩が好適に使用される。金属は亜鉛、ニッケル、銅、クロムが好適である。添加量は結着樹脂100重量部に対し、0.5～5重量部が好ましい。より好ましくは1～4重量部、さらに好ましくは3～4重量部である。

【0172】本形態に使用される顔料としては、カーボンブラック、鉄黒、グラファイト、ニグロシン、アゾ染料の金属錯体、C. I. ピグメント・イエロー1, 3, 74, 97, 98等のアセト酢酸アリールアミド系モノアゾ黄色顔料、C. I. ピグメント・イエロー1

2, 13, 14, 17等のアセト酢酸アリールアミド系ジスアゾ黄色顔料、C. I. ソルベントイエロー19, 77, 79, C. I. ディスパーズ・イエロー164, C. I. ピグメント・レッド48, 49:1, 53:1, 57, 57:1, 81, 122, 5等の赤色顔料、C. I. ソルベント・レッド49, 52, 58, 8等の赤色染料、C. I. ピグメント・ブルー15:3等のフタロシアニン及びその誘導体の青色染料が1種又は2種類以上で配合される。添加量は結着樹脂100重量部に対し、3~8重量部が好ましい。

【0173】さらに、トナーの体積平均粒径は3~11 μm で、好ましくは3~9 μm 、より好ましくは3~6 μm である。11 μm より大きいと、解像度が低下し高画質が得られず、3 μm より小さいと、トナーの凝集が強くなり地力ブリが増大する。

【0174】定着剤の体積平均粒径は1~10 μm で、好ましくは2~8 μm 、より好ましくは2~5 μm である。

【0175】またトナーの体積粒径分布の変動係数が15~35%、個数粒径分布の変動係数が20~40%であることが好ましい。より好ましくは、体積粒径分布の変動係数が15~30%、個数粒径分布の変動係数が20~35%、さらに好ましくは、体積粒径分布の変動係数が15~25%、個数粒径分布の変動係数が20~30%である。

【0176】変動係数とはトナーの粒径における標準偏差を平均粒径で割ったものである。コールターカウンタ(コールター社)を使用して測定した粒子径をもとにしたものである。標準偏差は、 n 個の粒子系の測定を行なった時の、各測定値の平均値からの差の2乗を($n-1$)で割った値の平方根であらわされる。

【0177】つまり変動係数とは粒度分布の広がり具合をあわらしたもので、体積粒径分布の変動係数が15%未満、又は個数粒径分布の変動係数が20%未満となると、生産的に困難であり、コストアップの要因となる。体積粒径分布の変動係数が35%より大、または個数粒径分布の変動係数が40%より大きくなると、粒度分布がブロードとなるとトナーの凝集性が強くなり、感光体へのフィルミングが発生しやすくなる。

【0178】トナーを小粒径化し、さらに分布幅を一定値以内としたとき、流動性を維持させるため、一定量の流動化剤を添加する必要がある。また混練での分散性が悪いと流動性にも影響を与え、画質の低下、廃トナーリサイクルが良好に行えず、また転写効率が低下し、現像ローラ上のトナーの均一な層の形成が困難になる。また二成分現像方式ではキャリアとの混合性が低下し、トナー濃度コントロールが不安定になり、帯電分布が不均一となり画質の低下を招く。よって小粒径化したトナーの表面に脂肪酸金属塩と正極帯電性を示す無機微粒子、または脂肪酸金属塩と正極帯電性を示す無機微粒子及び負

極帯電性を示す無機微粒子を外添処理する構成、さらには脂肪酸金属塩を外添付着させた後に表面処理を施す構成、さらにはその表面処理を施したトナーに正極帯電性を示す無機微粒子、または正極帯電性を示す無機微粒子と負極帯電性を示す無機微粒子を外添処理する構成によりトナーを小粒径化し、かつ変動係数による分布幅を一定値以内としたときに、小粒径トナーに対してより好適に特性を安定化することが出来る。

【0179】また本形態ではトナー母体に、脂肪酸金属塩を外添付着させ、前記脂肪酸金属塩が外添付着したトナー母体に機械的及び/又は熱的表面処理を施す構成により、より現像性、転写性、クリーニング性を向上させることができる。表面処理により脂肪酸金属塩をトナー母体に表面処理により固定化又は固着させることで、トナー母体と行動をとともにできる。これにより現像、転写工程において、脂肪酸金属塩がトナー母体と遊離して、効果がやや弱くなる場合がある。表面処理によりその効果を持続させることができる。さらに表面処理によりトナーの流動性が向上し脂肪酸の滑性の効果と相乗して、転写性の向上、フィルミングの回避、廃トナーリサイクル性がより向上する。また表面処理によりトナーが球形化して流動性が向上する反面、クリーニングに負担がかかる。例えばクリーニングローラにより残トナーを除去する場合、より強いストレスをかける必要があり、中間転写体にフィルミングを生じやすくなる。このとき脂肪酸金属塩を表面処理しておくことで、クリーニング性が向上するばかりでなく、フィルミングも回避することができる。また添加量を最小量に抑えることができるため、定着時の透光性を低下させることもない。

【0180】また負極帯電性を示す無機微粒子とも一緒に混合して表面処理しておくことで同様な効果を得ることができる。負極帯電性を示す無機微粒子をトナー母体に外添処理しその後に表面処理して固定化固着化することによりトナーの負帯電性を安定化できる。その後に正極帯電性の無機微粉末を外添処理することにより、トナーの高流動性、脂肪酸金属塩の高滑性、正極帯電性の無機微粉末による帯電安定化と立ち上がり性の改善の効果が相乗し、現像、転写性、クリーニング性、定着性において各特性を両立させることができる。

【0181】トナー母体に脂肪酸金属塩や負極帯電性を示す無機微粒子を外添付着させた後、表面処理する構成としては、トナー母体を分散状態で熱風による熱的表面処理を施す構成、又は機械的衝撃力により表面処理を施す構成が好ましく行われる。

【0182】熱的表面処理では、脂肪酸金属塩の融点の50℃以上の高い温度、かつ結着樹脂の軟化点温度以上の熱風によりトナーを分散状態で処理することが好ましい。脂肪酸金属塩の表面、結着樹脂の表面を熱溶解させないと固定化、固着化が十分に行われず上記した帯電の安定化、転写性などの効果が得られない。

【0183】また機械的衝撃力により表面処理としては、表面に凹凸を有し、周速 80 m/sec 以上で高速に回転する円筒状の回転体と、回転体の外側に回転体と $0.5\sim 5\text{ mm}$ の狭ギャップ間隙で嵌装され表面に凹凸を有する固定体とから構成され、脂肪酸金属塩や負極帯電性を示す無機微粒子を外添付着させたトナー母体を回転体と固定体との間隙に空気搬送され、機械的衝撃力により表面処理を施す構成が好ましい。

【0184】ギャップの空間を通過する際に脂肪酸金属塩がトナー母体表面に衝撃力と発熱により固定化される。そのため一定以上の速度とギャップが必要となる。逆にギャップが狭すぎると融着を生じてしまう。

【0185】図1は熱風による表面改質処理を施すための装置の一具体例の構成を概略的に示している。以下、かかる装置の動作を説明する。

【0186】所定の粒度分布に調整された被処理粒子（トナー母体に外添剤を混合した混合物）401は定量供給機402から投入され、圧縮空気発生手段400によって発生した圧縮空気403により配管415を通過して分散ノズル404まで送られ、分散ノズル404の約45度上方に傾けられたノズル開口から外部に噴射される。ここで分散ノズル404は熱風発生装置405の両側の左右対称となる位置に2個配置されている。これは、複数のノズルから被処理粒子401を噴射させることにより、被処理粒子401が効率良くかつ均一に処理されるようにするためである。フード407の下方に配置された熱風発生装置405からフード407の開口へ向けて熱風406が放射され、この熱風406中を被処理粒子401が分散しながら通過することにより被処理粒子401が熱風406に晒されて表面改質処理がなされる。ここで熱風発生装置405の熱風を起こさせるための手段としてはヒータが使用されている。なお、熱風発生装置405の熱風を起こさせるため手段としては、例えば、プロパンガス等を燃焼させることにより熱風406を起こさせるような他の手段であってもよい。表面改質された被処理粒子401はフード407内に取り込まれ、サイクロン410に送られ、回収ボックス411で捕集回収される。図中、412は微粉を捕集するためのバグフィルタ、414は負圧を形成するためのプロア、413はプロア414によって形成された負圧によって発生する風量を測定するための風量計、417は処理温度を測定するための温度計である。

【0187】脂肪酸金属塩の固定化を均一に十分な処理とするためには、熱風の風量は、風圧 $14.7\sim 49\times 10^4\text{ Pa}$ で、 $0.1\sim 12.0\text{ m}^3/\text{min}$ 、トナー原料供給の分散気流の風量は、風圧 $4.9\sim 29.4\times 10^4\text{ Pa}$ で、 $0.01\sim 3.0\text{ m}^3/\text{min}$ 、の条件で行われることが好ましい。熱風風量とトナー原料供給分散気流の風量比が、 $10:1\sim 4:1$ の範囲で使用する。熱風風量と、トナー原料供給分散気流の風量の比を規定

したのは、熱風風量がトナー原料供給分散気流に対して弱すぎると、トナー原料が熱風流中を横切ってしまう、表面処理を均一に施すことが出来ない。逆に熱風風量が強すぎると、トナー原料が熱風流により気流の周辺に飛ばされてしまい、表面処理を均一に施すことが出来ない。

【0188】本実施例では、熱風の風量は、風圧 $29.4\times 10^4\text{ Pa}$ で、 $10.0\text{ m}^3/\text{min}$ 、トナー原料供給の分散気流の風量は、風圧 $9.8\times 10^4\text{ Pa}$ で、 $1\text{ m}^3/\text{min}$ 、熱風温度 300°C 、供給量 2 kg/h で処理した。この処理条件を TFS-1 と示す。

【0189】図2に機械的衝撃力により表面処理を施す構成について説明する。200は本体、中央部には円筒状をなす回転体201を備え、回転体201の外側には円筒状をなす固定体202が設けられる。回転体201は上下に設けられた軸受け（図示せず）により軸支され、下端部には駆動装置（図示せず）により駆動される。本体200の下端部にはトナーの被処理物203と所定の温度にされた気流を流入するための供給口204が設けられ、本体200の上端部には処理されたトナーと気流を流出するための排出口205が設けられている。また回転体201の外側表面には母線と平行した多数の突起材206が周方向に連続して配置されており、また固定体202の内側表面には母線と平行した多数の突起材207が周方向に連続して配置されている。回転体201の突起材206の先端部と固定体202の突起材の先端部との間には微小な間隙 $0.5\sim 5\text{ mm}$ を介して嵌装されている。回転体201が高速で回転すると、高速気流と共に被処理物が、間隙では微小な渦流を形成されながら、螺旋状に高速流動して上部方向に移動を行い、その過程でトナーの表面処理が行われる。

【0190】全体のフローを説明すると、定量供給機208からトナー母体の被処理物203が投入される。気流発生手段209から発生した気流は熱交換機210で所定の温度にされ、導路211を通過して供給口203に到達する。その途中で供給機208から被処理物203が投入され、気流に乗って本体200に流入する。処理されたトナーは排出口205から排出される。212は排出部の温度測定をする温度センサーである。排出口205から排出された処理物は排出導路213を通過してサイクロン分離器215にて回収される。

【0191】このとき回転体と固定体の狭ギャップは $0.5\sim 5\text{ mm}$ が好ましい。 0.5 mm 以下であると、摩擦熱の発生が増大し、トナーが融着する。また 5 mm 以上の時高速気流の激しい流動を発生できず処理ができない。またこのとき結着樹脂のガラス転移温度を T_g とすると、粉碎部のトナー出口雰囲気温度を $T_g-40^\circ\text{C}\sim T_g+40^\circ\text{C}$ の温度で、処理を施すのが好ましい。この温度範囲で処理を行うと、均一な処理が行われる。この温度範囲より高くなると、トナー同志や、機械装置へ

のトナーの融着が発生し好ましくない。

【0192】本実施例では出口雰囲気温度は45℃、回転体と固定体のギャップは1mm、回転体101の周速は130m/secで高速に回転している。5kg/hで供給処理した。この処理条件をTFS-2と示す。

【0193】トナーは予備混合処理、溶融混練処理、粉砕分級処理、外添処理の工程を経て作成される。

【0194】予備混合処理は、結着樹脂とこれに分散させるべき添加剤を攪拌羽根を具備したミキサなどにより均一分散する処理である。ミキサとしては、スーパーミキサ（川田製作所製）、ヘンシェルミキサ（三井三池工業製）、PSミキサ（神鋼バンテック製）、レーディゲミキサ等の公知のミキサを使用する。

【0195】図3にトナー溶融混練処理の概略斜視図を、図4に平面図、図5に正面図、図6に側面図を示す。601は原料の供給機、602はロール（RL1）、603はロール（RL2）、604はロール（RL1）上に巻きついたトナーの溶融膜、602-1はロール（RL1）の前半部（原料の搬送方向の上流部）、602-2はロール（RL2）の後半部（原料の搬送方向の下流部）、605はロール（RL1）の前半部602-1を加熱するための熱媒体の流入口、606はロール（RL1）の前半部602-1を加熱した熱媒体の流出口、607はロール（RL1）の後半部602-2を加熱するための熱媒体の流入口、608はロール（RL1）の後半部602-2を加熱した熱媒体の流出口、609はロール（RL2）603を加熱又は冷却するための熱媒体の流入口、610はロール（RL2）603を加熱又は冷却した熱媒体の流出口、611はロール表面のスパイラル状の溝で深さは2～10mm程度、612はロール間で形成されるトナー溜りである。定量供給機から原料はロール（RL1）602-1側の端部から投*

*入される。ロール（RL1）602-1の熱とロール（RL2）603との圧縮せん断力により樹脂が溶融し、ロール（RL1）の前半部602-1に巻付くようになる。その状態がロール（RL1）の後半部602-2の端部にまで広がり、ロール（RL1）の前半部602-1よりも低い温度で加熱されたロール（RL2）の後半部602-2から剥離される。なお、上記処理の間、ロール603は室温以下に冷却されている。ロール（RL1）602とロール（RL2）603のクリアランスは0.1～1.0mmである。原料投入量は10kg/hで処理した。

【0196】得られたトナー塊を、カッターミルなどで粗粉砕し、その後ジェットミル粉砕（例えばIDS粉砕機、日本ニューマティック工業）などで細かく粉砕し、さらに必要に応じて気流式分級機で微粉粒子をカットして、所望の粒度分布のトナー粒子（トナー母体粒子）を得るものである。そして分級処理により3～6μmの範囲の体積平均粒子径を有するトナー粒子（トナー母体粒子）を所得する。

【0197】外添処理は、前記分級により得られたトナー粒子（トナー母体粒子）にシリカなどの外添剤を混合する処理である。これにはヘンシェルミキサ、スーパーミキサなどの公知のミキサが使用される。

【0198】次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0199】（表1）に実施例で使用する結着樹脂の特性を示す。樹脂はビスフェノールAプロピルオキサイド付加物、テレフタル酸、トリメリット酸、コハク酸、フマル酸を主成分としたポリエステル樹脂を使用し、配合比、重合条件により熱特性を変えた樹脂を使用した。

【0200】

【表1】

樹脂	PES-1	PES-2	PES-3	PES-4	PES-5	PES-6	pes-7
Mnf($\times 10^4$)	0.32	0.32	0.59	0.52	0.32	0.57	0.23
Mwf($\times 10^4$)	8.40	10.20	5.91	4.40	2.10	5.60	1.40
Mzf($\times 10^4$)	97.50	302.50	40.50	31.00	26.50	31.50	7.40
Wmf=Mwf/Mnf	20.00	31.88	10.02	8.46	6.56	9.82	6.09
Wzf=Mzf/Mnf	304.69	945.31	68.84	59.62	82.81	55.26	32.17
Tg	58.00	61.00	55.50	57.30	57.30	55.00	54.00
Tm	115.00	118.00	105.00	110.80	107.50	109.00	100.00
Tfb	100.00	101.00	90.00	95.00	96.20	95.60	85.00
AV	15	20	25	15	18	28	2

【0201】Mnfは結着樹脂の数平均分子量、Mwfは結着樹脂の重量平均分子量、Wmfは重量平均分子量

Mwfと数平均分子量Mnfとの比Mwf/Mnf、W

zfは結着樹脂のZ平均分子量Mzfと数平均分子量M

nfの比Mzf/Mnf、AVは樹脂酸価を示す。

【0202】(表2)に本実施例で使用する無機微粉末*

無機微粉末	材料	BET値 (m ² /g)	5分値	30分値	5分値 /30分値
SG-1	アミノ変性シリコンオイル で処理したシリカ	200	740	350	47.30
SG-2	アミノシランで処理したシリカ	150	280	140	50.00
SG-3	ジメチルシリコンオイル で処理したシリカ	100	-300	-200	66.67
SG-4	ヘキサメチルジシラザン で処理したシリカ	50	-432	-226	52.31

【0204】(表3)に本実施例で使用する脂肪酸金属

塩の特性を示す。

※【0205】

※【表3】

脂肪酸金属塩		融点	BET値 (m ² /g)
S-Zn	ステアリン酸亜鉛	140	1.2
S-Na	ステアリン酸ナトリウム	220	0.5
S-Ca	ステアリン酸カルシウム	180	5

【0206】(表4)に本実施例で使したで使した

電荷制御剤を示す。

★【0207】

★【表4】

素材No.	組成	材料
CCA1	Cr合金アゾ染料	S34(オリエント化学社製)
CCA2	サリチル酸誘導体の金属塩	E-81(オリエント化学社製)
CCA3	ベンジル酸誘導体の金属塩	LR-147(日本カーリット社製)

【0208】(表5)に本実施例で使した顔料を示す。

【0209】

【表5】

素材No.	組成
CM	マゼンタ顔料:ピグメント・レッド57:1
CC	シアン顔料:ピグメント・ブルー15:3
CY	イエロー顔料:ピグメント・イエロー12
BK	カーボンブラックMA100A(三菱化学社製)

【0210】(表6)に本実施例に本実施例で使したトナー材料組成を示す。

【0211】

40 【表6】

トナー	結着樹脂	電荷制御剤	顔料	無機微粉末A	無機微粉末B	脂肪酸金属塩	表面処理条件	表面処理後の外添処理条件
TM1	PES1	CCA2(3)	CM(5)	SG1(1.2)		S-Na(0.8)		
TM2	PES2	CCA2(3)	CM(5)	SG2(0.8)		S-Ca(1.5)		
TM3	PES3	CCA2(4)	CM(5)	SG1(1)	SG3(0.6)	S-Zn(1.0)		
TM4	PES4	CCA2(4)	CM(5)	SG1(1)		S-Na(1.5)	TFS-1	
TM5	PES5	CCA2(3) +CCA3(2)	CM(5)	SG2(0.8)		S-Ca(1.5)	TFS-1	SG2(0.8)
TM6	PES6	CCA2(4)	CM(5)	SG2(0.8)	SG4(0.5)	S-Ca(2.0)	TFS-2	
tm7	pes7	CCA2(2)	CM(5)		SG3(0.8)			
TY1	PES1	CCA3(5)	CY(5)	SG1(1.0)		S-Zn(1.0)		
TY2	PES2	CCA3(5)	CY(5)	SG2(0.6)		S-Na(1.5)		
TY3	PES3	CCA2(3)	CY(5)	SG1(1.5)	SG3(0.6)	S-Ca(1.5)		
TY4	PES4	CCA2(3)	CY(5)	SG1(0.8)	SG4(0.5)	S-Na(0.8)		
TY5	PES5	CCA2(3) +CCA3(2)	CY(5)	SG2(0.8)		S-Ca(1.5)	TFS-1	SG2(0.6) +SG4(0.3)
TY6	PES6	CCA2(4)	CY(5)	SG2(0.8)	SG4(0.5)	S-Zn(1.0)	TFS-2	
ty7	pes7	CCA2(3)	CY(5)		SG3(0.8)			
TC1	PES1	CCA2(3)	CM(5)	SG1(1.0)		S-Na(0.8)		
TC2	PES2	CCA2(3)	CM(5)	SG2(0.8)		S-Ca(1.5)		
TC3	PES3	CCA2(3)	CM(5)	SG1(1.5)	SG3(0.6)	S-Zn(1.0)		
TC4	PES4	CCA2(3) +CCA3(2)	CM(5)	SG1(0.8)	SG4(0.5)	S-Zn(1.0)	TFS-1	
TC5	PES5	CCA2(3)	CM(5)	SG2(0.8)		S-Na(1.5)	TFS-2	
TC6	PES6	CCA2(4)	CM(5)	SG2(0.8)	SG4(0.5)	S-Ca(1.5)	TFS-2	SG1(0.5) +SG4(0.3)
tc7	pes7	CCA2(3)	CM(5)		SG3(0.8)			
TB1	PES1	CCA1(2)	BK(8)	SG1(1.0)		S-Zn(1.0)		
TB2	PES2	CCA1(2)	BK(8)	SG2(0.8)		S-Na(1.0)		
TB3	PES3	CCA1(2)	BK(8)	SG1(1)	SG3(0.5)	S-Ca(1.5)		
TB4	PES4	CCA1(2)	BK(8)	SG2(0.8)	SG4(0.5)	S-Zn(0.5)		
TB5	PES5	CCA1(2)	BK(8)	SG1(1)		S-Na(1.0)	TFS-1	
TB6	PES6	CCA1(2)	BK(8)	SG2(0.8)	SG4(0.5)	S-Ca(1.5)	TFS-2	
tb7	pes7	CCA1(2)	BK(8)		SG3(0.8)			

【0212】それぞれのトナーの重量平均粒径は6～7 μm 、体積粒径分布の変動係数が20～25%、個数粒径分布の変動係数が25～30%となるように試作した。

【0213】顔料、電荷制御剤の配合量比は結着樹脂100重量部に対する配合量(重量部)比を括弧内に示す。無機微粉末、脂肪酸金属塩はトナー母体100重量部に対する配合量(重量部)を示している。外添処理はFM20Bにおいて、攪拌羽根Z0S0型、回転数20400rpm、処理時間5min、投入量1kgで行った。

【0214】(表7)(表8)(表9)に本実施例で混練処理を施した後のトナーの分子量特性を示す。トナーはマゼンタトナーのTMトナーで評価した。イエロー、シ

アン、ブラックトナーでも同様な結果になる。Mnvはトナーの数平均分子量、Mwvはトナーの重量平均分子量、Wmvはトナーの重量平均分子量Mwvと数平均分子量Mnvの比Mwv/Mnv、WzvはトナーのZ平均分子量Mzvと数平均分子量Mnvの比Mzv/Mnvを示す。

【0215】MLは分子量分布において低分子量側の分子量極大ピーク値を、MHは高分子量側の分子量極大ピーク値を、MVは分子量極小ピーク値を示す。SmはHb/Haを、Snは(Hb-La)/(Ha-La)、SK1はM10/M90、SK2は(M10-M90)/M90を示す。

【0216】

【表7】

トナー	TM-1	TM-2	TM-3	TM-4	TM-5	TM-6	tm-7
Mnv($\times 10^4$)	0.36	0.31	0.64	0.50	0.33	0.51	0.24
Mwv($\times 10^4$)	2.90	4.43	3.74	2.80	1.70	3.50	1.20
Mzv($\times 10^4$)	11.30	84.60	11.80	9.40	7.70	12.97	4.90
Wmv=Mwv/Mnv	8.06	14.29	5.84	5.60	5.15	6.86	5.00
Wzv=Mzv/Mnv	31.39	272.90	18.44	18.80	23.33	25.43	20.42

【0217】

* * 【表8】

トナー	TM-1	TM-2	TM-3	TM-4	TM-5	TM-6	tm-7
Mwf/Mwv	2.21	2.30	1.58	1.57	1.24	1.80	1.17
Mzf/Mzv	8.63	3.58	3.43	3.30	3.44	2.43	1.51
Wmf/Wmv	2.48	2.23	1.71	1.51	1.27	1.43	1.22
Wzf/Wzv	9.71	3.46	3.72	3.17	3.55	2.17	1.58

【0218】

※ ※ 【表9】

トナー	TM-1	TM-2	TM-3	TM-4	TM-5	TM-6	tm-7
ML	0.70	0.75	1.00	0.88	0.56	0.84	0.46
MH	13.10	18.00	9.00	9.20	10.00	9.90	8.90
MV	8.80	8.50	5.50	5.00	7.00	6.50	5.80
Sm	0.40	0.37	0.73	0.48	0.20	0.51	
Sn	0.17	0.17	0.18	0.04			
SK1	2.25	1.81	1.58	2.04	2.2	2.88	
SK2	1.25	0.81	0.58	1.04	1.21	1.89	

【0219】また図11~18に分子量分布特性を示す。

【0220】図11a、図11bはそれぞれ結着樹脂PES-1、トナーTM-1の分子量分布特性、図12a、図12bはそれぞれ結着樹脂PES-2、トナーTM-2の分子量分布特性、図13a、図13bはそれぞれ結着樹脂PES-3、トナーTM-3の分子量分布特性、図14a、図14bはそれぞれ結着樹脂PES-4、トナーTM-4の分子量分布特性、図15a、図15bはそれぞれ結着樹脂PES-5、トナーTM-5の分子量分布特性、図16a、図16bはそれぞれ結着樹脂PES-6、トナーTM-6の分子量分布特性、図17a、図17bはそれぞれ結着樹脂pes-7、トナーtm-7の分子量分布特性を示す。

【0221】結着樹脂PES-1では 3×10^4 以上の

高分子量成分を結着樹脂分子量分布全体に対し面積比で5%以上存在している。また $3 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6$ の高分子量成分を結着樹脂分子量分布全体に対し面積比で1%以上有している。同様にPES-2、3、4、5、6も 3×10^4 以上の高分子量成分を結着樹脂分子量分布全体に対し面積比で5%以上存在している。また $3 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6$ の高分子量成分を結着樹脂分子量分布全体に対し面積比で1%以上有している。しかしpes-7では 3×10^4 以上の高分子量成分の存在は結着樹脂分子量分布全体に対し面積比で5%以下であり、また $3 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6$ の高分子量成分は存在しない。

【0222】混練によりトナーではそれが分子切断され、高分子成分側にピーク又はショルダーとなって現れていることが分かる。つまり透光性を阻害している成分が切断によりなくなり、高分子側に急峻な傾きとなって

あらわれ、これが透光性を阻害せず耐オフセット性を維持させている要因である。トナーTM-1では 3×10^5 以上の高分子量成分量はトナー分子量分布全体に対し面積比で5%以下であり、 1×10^6 以上の高分子量成分はほとんど含有していない。同様にTM-2、3、4、5、6も 3×10^5 以上の高分子量成分量はトナー分子量分布全体に対し面積比で5%以下であり、 1×10^6 以上の高分子量成分はほとんど含有していない。

【0223】また図18に分子量分布特性を示す。図中の太線はトナーTM-4の分子量分布特性を示す。高分子成分側に急峻なピークとなって現れている。これは結着樹脂PES4の高分子量成分が、混練により分子切断され、高分子成分側に急峻なピークとなって現れたためである。

【0224】その高分子側の急峻な分布のピーク高さを100%としたとき、極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線、すなわちこの領域における分子量分布曲線の傾きが負となる部位、つまり分布曲線の右側の部位において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを100%とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量をM90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量をM10としている。ここで、M10/M90の値（分子量分布曲線の傾き）は、超高分子量成分の分子切断の状態を定量化できるものである。M10/M90の値が小さいということは分子量分布曲線の傾きが急峻であり、透光性を阻害している成分が切断によりなくなり、高透光性を有するわけである。さらには、この高分子側に現れるピークが耐オフセット性に寄与しているわけである。

【0225】（実施例1）図7は本実施例で使用した電子写真装置の構成を示す断面図である。本実施例装置は、FP7750（松下電器社製）複写機を反転現像用に改造し、廃トナーリサイクル機構を付加した構成である。

【0226】301は有機感光体で、アルミニウムの導電性支持体上にオキシタニウムフタロシアニンの粉末を蒸着により電荷発生層を形成し、その上にポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学製Z-200）と、ブタジエンとヒドラソンの混合物を含む電荷輸送層を順次積層した構成のものである。

【0227】302は感光体をマイナスに帯電するコロナ帯電器、303は感光体の帯電電位を制御するグリッド電極、304は信号光である。305は現像スリーブ、306はドクターブレード、307はキャリア保持のためのマグネットロール、308はキャリア、309はトナーである。キャリアはメチルシリコン樹脂、フェニルシリコン樹脂、アクリル酸ブチルを2:6:2で配合してMn-Mgフェライト粒子の表面にコートした。平均粒径は40~60 μm で体積抵抗は $10^{12}\Omega \cdot \text{cm}$ である。

cmである。トナーは表5に記載したTB-1、2、3を使用した。

【0228】310は電圧発生装置、311は転写残りの廃トナー、312はクリーニングボックス、313はクリーニングボックス312中の廃トナー311を現像工程に戻すための輸送管である。転写残りのトナーをクリーニングブレード314でかき落とし、クリーニングボックス312に一時的に貯められた廃トナー311は、輸送管313によって現像工程に戻されるよう構成されている。

【0229】314は感光体上のトナー像を紙に転写する転写ローラで、その表面が感光体301の表面に接触するように設定されている。転写ローラ314は導電性の金属からなる軸の周囲に導電性弾性部材を設けた弾性ローラである。感光体301への押圧力は転写ローラ314一本（約216mm）当たり $0 \sim 1.96 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 、望ましくは $4.9 \times 10^3 \sim 9.8 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ である。これは転写ローラ314を感光体301に圧接するためのバネのバネ係数と縮み量の積から測定した。

【0230】感光体301との接触幅は約0.5mm~5mmである。転写ローラ314のゴム硬度はアスカCの測定法（ローラ形状でなく、ブロック片を用いた測定）で80度以下で、望ましくは30~70度である。30度より小さいと、転写効率が低下し廃トナー量が増大する。70度より大きいと転写中抜けが生じ易くなる。本構成の内添剤を均一に分散できているトナーであるため、その効果を充分に発揮させるためにも上記範囲が必要である。

【0231】弾性ローラ314は直径6mmのシャフトの周辺に Li_2O などのリチウム塩を内添することにより抵抗値を $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ （軸と表面に電極を設け、両者に500V印加する）にした発泡性のウレタンエラストマーを用いた。抵抗値は $10^5 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあることが好ましい。 10^5 より小さいと、転写効率が低下し廃トナー量が増大する。 10^9 より大きいと転写中抜けが生じ易くなる。本構成の内添剤を均一に分散できているトナーであるため、その効果を充分に発揮させるためにも上記範囲が必要である。

【0232】転写ローラ213全体の外径は16.4mmで、硬度はアスカCで40度であった。転写ローラ314を感光体301に転写ローラ314の軸を金属バネで押圧する事で接触させた。押圧力は約 $9.8 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ であった。ローラの弾性体としては前記発泡性のウレタンのエラストマーの他にCRゴム、NBR、Siゴム、フッ素ゴムなどの他の材料からなる弾性体を使用することもできる。そして導電性を付与するための導電性付与剤としては前記リチウム塩の他にカーボンブラック等の他の導電性物質を使用することもできる。

【0233】315は転写紙を転写ローラ314に導入

する導電性部材からなる突入ガイド、316は導電性部材の表面を絶縁被覆した搬送ガイドである。突入ガイド315と搬送ガイド316は直接あるいは抵抗を介して接地している。317は転写紙、318は転写ローラ314に電圧印加する電圧発生電源である。

*

トナーサンプル	感光体上フィルミング	画像濃度(ID)		カブリ	高湿下 放置での カブリ	低湿下のID	
		初期	1万枚後			初期	1千枚後
TM1	未発生	1.41	1.38	○	○	1.40	1.35
TM2	未発生	1.42	1.42	○	○	1.38	1.35
TM3	未発生	1.40	1.35	○	○	1.35	1.31
TM4	未発生	1.38	1.37	○	○	1.34	1.32
TM5	未発生	1.45	1.42	○	○	1.42	1.40
TM6	未発生	1.44	1.42	○	○	1.40	1.38
tm7	発生	1.28	1.48	×	×	1.20	1.30

【0236】画像評価は画像形成の初期と10万枚後の耐久テスト後の画像濃度と地かぶりに評価した。地かぶりは明視にて判断し、実用上問題ないレベルであれば合格(○)とした。

【0237】その後、高湿下に放置して1千枚の画像テストを行い、カブリの増加を見た。トナー濃度制御が不良となり、オーバートナーになるとカブリが急増するため、その状態を観察した。さらに別実験にて高温低湿下に一晚放置し、次の日5千枚の画像テストを行い、5千枚後の画像濃度を示す。

【0238】横線の乱れやトナーの飛び散り、転写不良や紙の裏汚れがなく、文字の中抜けなどがなくベタ黒画像が均一で、画像濃度1.3以上の高濃度の画像が得られた。非画像部での地かぶりも発生していなかった。感

*【0234】(表10)に画像テストを行った結果を示す。

【0235】

【表10】

※光体表面上でのフィルミングはなく、初期の画像に比べて遜色のない高濃度、低地カブリの複写画像が得られた。また高湿下でのカブリの発生はなく、高温低湿下でも濃度低下は発生しなかった。

【0239】(表11)に低速機(プロセス速度140mm/s)での高温オフセット性と、高速機(450mm/s)での定着率の定着性評価を行った。定着率80%以上、高温オフセット性は180℃まで未発生であれが実用上問題ない。貯蔵安定性テストでは50℃、24時間放置後のトナーの凝集具合を観察し、○は凝集無しで実用上問題なし、×は実用上問題あるレベルである。

【0240】

【表11】

トナーサンプル	高温オフセット	定着率	保存性
TM1	220℃まで未発生	92%	○
TM2	220℃まで未発生	94%	○
TM3	210℃まで未発生	90%	○
TM4	200℃まで未発生	89%	○
TM5	200℃まで未発生	94%	○
TM6	200℃まで未発生	90%	○
tm7	全温度領域で発生	95%	×

【0241】プロセス速度とは機械の時間当たりの複写処理能力に関係し、感光体の周速度を示している。感光体の周速度によって複写用紙の搬送速度が決まる。

【0242】80g/m²紙(Igepa)の複写用紙を使用し、定着率は画像濃度1.0±0.2のバッチを各列毎に、ペンコット(旭化成社製商標)を巻いた500g(φ36mm)の錘で10往復擦過し、擦過前後の画像濃度をマウス反射濃度計にて測定し、その変化率で

定義した。

【0243】低速度での高温オフセット性、高速度での定着率は良好な特性を示し、高速機と低速機とを1つのトナーで共有化することが出来た。

【0244】(実施例2)図8は本実施例で使用したフルカラー画像形成用の電子写真装置の構成を示す断面図である。図8において、1はカラー電子写真プリンタの外装筐で、図中の右端面側が前面である。1Aはプリン

タ前面板であり、この前面板 1 A はプリンタ外装筐 1 に対して下辺側のヒンジ軸 1 B を中心に点線表示のように倒し開き操作、実線表示のように起こし閉じ操作自由である。プリンタ内に対する中間転写ベルトユニット 2 の着脱操作や紙詰まり時などのプリンタ内部点検保守等は前面板 1 A を倒し開いてプリンタ内部を大きく解放することにより行われる。この中間転写ベルトユニット 2 の着脱動作は、感光体の回転軸母線方向に対し垂直方向になるように設計されている。

【0245】中間転写ベルトユニット 2 の構成を図 9 に示す。中間転写ベルトユニット 2 はユニットハウジング 2 a に、中間転写ベルト 3、導電性弾性体よりなる第 1 転写ローラ 4、アルミローラよりなる第 2 転写ローラ 5、中間転写ベルト 3 の張力を調整するテンションローラ 6、中間転写ベルト 3 上に残ったトナー像をクリーニングするベルトクリーナローラ 7、クリーナローラ 7 上に回収したトナーをかきおとすスクレーパ 8、回収したトナーを溜おく廃トナー溜め 9 a および 9 b、中間転写ベルト 3 の位置を検出する位置検出器 10 を内包している。この中間転写ベルトユニット 2 は、図 2 に示されているように、プリンタ前面板 1 A を点線のように倒し開いてプリンタ外装筐 1 内の所定の収納部に対して着脱自在である。

【0246】中間転写ベルト 3 は、絶縁性樹脂中に導電性のフィラーを混練して押出機にてフィルム化して用いる。本実施例では、絶縁性樹脂としてポリカーボネート樹脂（たとえば三菱ガス化学製、ユーピロン Z 300）95 重量部に、導電性カーボン（たとえばケッチェンブラック）5 重量部を加えてフィルム化したものを用いた。また、表面に弗素樹脂をコートした。フィルムの厚みは約 $350\mu\text{m}$ 、抵抗は約 $10^7 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ である。ここで、中間転写ベルト 3 としてポリカーボネート樹脂に導電性フィラーを混練し、これをフィルム化したものを用いているのは、中間転写ベルト 3 の長期使用による弛みや、電荷の蓄積を有効に防止できるようにするためであり、また、表面を弗素樹脂でコートしているのは、長期使用による中間転写ベルト表面へのトナーフィルミングを有効に防止できるようにするためである。

【0247】この中間転写ベルト 3 を、厚さ $100\mu\text{m}$ のエンドレスベルト状の半導電性のウレタンを基材としたフィルムよりなり、周囲に $10^6 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗を有するように低抵抗処理をしたウレタンフォームを成形した第 1 転写ローラ 4、第 2 転写ローラ 5 およびテンションローラ 6 に巻回し、矢印方向に移動可能に構成する。ここで、中間転写ベルト 3 の周長は、最大用紙サイズである A4 用紙の長手方向の長さ（ 298mm ）に、後述する感光体ドラム（直径 30mm ）の周長の半分より若干長い長さ（ 62mm ）を足した 360mm に設定している。

【0248】中間転写ベルトユニット 2 がプリンタ本体

に装着されたときには、第 1 転写ローラ 4 は、中間転写ベルト 3 を介して感光体 11（図 9 に図示）に約 $9.8 \times 10^4 (\text{N}/\text{m}^2)$ の力で圧接され、また、第 2 転写ローラ 5 は、中間転写ベルト 3 を介して上記の第 1 転写ローラ 4 と同様の構成の第 3 転写ローラ 12（図 9 に図示）に圧接される。この第 3 転写ローラ 12 は中間転写ベルト 3 に従動回転可能に構成している。

【0249】クリーナローラ 7 は、中間転写ベルト 3 を清掃するベルトクリーナ部のローラである。これは、金属性のローラにトナーを静電的に吸引する交流電圧を印加する構成である。なお、このクリーナローラ 7 はゴムブレードや電圧を印加した導電性ファブラスシであってもよい。

【0250】図 8 において、プリンタ中央には黒、シアン、マゼンタ、イエロの各色用の 4 組の扇型をした像形成ユニット 17 Bk、17 Y、17 M、17 C が像形成ユニット群 18 を構成し、図のように円環状に配置されている。各像形成ユニット 17 Bk、17 Y、17 M、17 C は、プリンタ上面板 1 C をヒンジ軸 1 D を中心に開いて像形成ユニット群 18 の所定の位置に着脱自在である。像形成ユニット 17 Bk、17 Y、17 M、17 C はプリンタ内に正規に装着されることにより、像形成ユニット側とプリンタ側の両者側の機械的駆動系統・電気回路系統が相互カップリング部材（不図示）を介して結合して機械的・電氣的に一体化する。

【0251】円環状に配置されている像形成ユニット 17 Bk、17 C、17 M、17 Y は支持体（図示せず）に支持されており、全体として移動手段である移動モータ 19 に駆動され、固定されて回転しない円筒状の軸 20 の周りに回転移動可能に構成されている。各像形成ユニットは、回転移動によって順次前述の中間転写ベルト 3 を支持する第 2 転写ローラ 4 に対向した像形成位置 21 に位置することができる。像形成位置 21 は信号光 22 による露光位置でもある。

【0252】各像形成ユニット 17 Bk、17 C、17 M、17 Y は、中に入れた現像剤を除きそれぞれ同じ構成部材よりなるので、説明を簡略化するため黒用の像形成ユニット 17 Bk について説明し、他色用のユニットの説明については省略する。

【0253】図 19 に像形成ユニットを示す。11 は感光体、30 は JIS-A 硬度 60° のシリコンゴムよりなる $\phi 18\text{mm}$ の現像ローラで、感光体に 21N の力で圧接され、矢印の方向に回転する。31 は $\phi 14\text{mm}$ のウレタンスポンジよりなる供給ローラで、トナーホッパ内のトナーを現像ローラに供給する。32 は金属製のブレードで現像ローラ上にトナーの層を形成する。33 は電源で 230V の直流と、 500pp (1kHz) の交流電圧が印可される。24 はエピクロルヒドリンゴムよりなる $\phi 12\text{mm}$ の帯電ローラで直流バイアス -1kV が印加される。感光体表面を -450V に帯電する。2

6は現像剤溜め、34はクリーナ、27は廃トナー、28Bkはブラックトナーである。

【0254】図8の35はプリンタ外装筐1内の下側に配設したレーザビームスキャナ部であり、図示しない半導体レーザ、スキャナモータ35a、ポリゴンミラー35b、レンズ系35cなどから構成されている。このレーザビームスキャナ部35からの画像情報の時系列電気画素信号に対応した画素レーザ信号光22は、像形成ユニット17Bkと17Yの間に形成された光路窓口36を
10 通って、軸20の一部に開けられた窓37を通して軸20内の固定されたミラー38に入射し、反射されて像形成位置21にある像形成ユニット17Bkの露光窓25から像形成ユニット17Bk内にほぼ水平に進入し、像形成ユニット内に上下に配設されている現像剤溜め26とクリーナ34との間の通路を通して感光体11の左側面の露光部に入射し母線方向に走査露光される。

【0255】ここで光路窓口36からミラー38までの光路は両隣の像形成ユニット17Bkと17Yとのユニット間の隙間を利用しているため、像形成ユニット群18には無駄になる空間がほとんど無い。また、ミラー38は像形成ユニット群18の中央部に設けられているため、固定された単一のミラーで構成することができ、シ
20 ンプルでかつ位置合わせなどが容易な構成である。

【0256】12はプリンタ前面板1Aの内側で紙給送ローラ39の上方に配設した第3転写ローラであり、中間転写ベルト3と第3転写ローラ12との圧接されたニップ部には、プリンタ前面板1Aの下部に設けた紙給送ローラ39により用紙が送られてくるように用紙搬送路が形成されている。

【0257】40はプリンタ前面板1Aの下辺側に外方に突出させて設けた給紙カセットであり、複数の紙Sを同時にセットできる。41aと41bとは紙搬送タイミングローラ、42aは定着ローラ、42bは加圧ローラ、42cはフッ素ゴムからなる定着ベルト、42dは加熱媒体ローラ、43は第3転写ローラ12と定着ローラ対間に設けた紙ガイド板、44a・44bは定着ローラ対の紙出口側に配設した紙排出ローラ対である。

【0258】図10にその定着プロセスを示す。定着ローラ42aとヒートローラ42dとの間にベルト42cがかけられている。定着ローラ42aと加圧ローラ42bとの間に所定の加重がかけられており、ベルトと加圧ローラとの間でニップが形成される。ヒートローラ42dの内部にはヒータが設けられ、外面には温度センサー51が配置されている。

【0259】加圧ローラ42bは加圧バネ52により定着ローラ42aに押しつけられている。トナー53を有する記録材54は、案内板55に沿って動く。

【0260】定着部材としての定着ローラ42aは、長さが250mm、外径が14mm、厚さ1mmのアルミニウム製中空ローラ芯金56の表面に、JIS規格によ
50

るゴム硬度(JIS-A)が20度のシリコンゴムからなる厚さ3mmの弾性層57を設けている。この上にシリコンゴム層58が3mmの厚みで形成され外径が約20mmとなっている。図示しない駆動モータから駆動力を受けて100mm/sで回転する。

【0261】ヒートローラ42dは肉厚1mm、外径20mmのアルミニウムの中空パイプからなっている。内部に加熱用の700Wのランプヒータ58を有し、定着ローラ表面温度はサーミスタを用いて表面温度170度に制御した。また、OHP画像定着の際は50mm/sと半速での定着を行った。

【0262】加圧部材としての加圧ローラ42bは、長さが250mm、外径20mmである。これは外径16mm、厚さ1mmのアルミニウムからなる中空ローラ芯金59の表面にJIS規格によるゴム硬度(JIS-A)が55度のシリコンゴムからなる厚さ2mmの弾性層60を設けている。この加圧ローラ42bは、回転可能に設置されており、片側147Nのバネ加重のバネ52によって定着ローラ1との間で幅5.0mmのニップ幅を形成している。

【0263】各像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Y、中間転写ベルトユニット2には、廃トナー溜めを設けている。

【0264】以下、動作について説明する。

【0265】最初、像形成ユニット群18は、図8に示すように、黒の像形成ユニット17Bkが像形成位置21にある。このとき感光体11は中間転写ベルト3を介して第1転写ローラ4に対向接触している。

【0266】像形成工程により、レーザビームスキャナ部35により黒の信号光が像形成ユニット17Bkに入力され、黒トナーによる像形成が行われる。このとき像形成ユニット17Bkの像形成の速度(感光体の周速に等しい60mm/s)と中間転写ベルト3の移動速度は同一になるように設定されており、像形成と同時に第1転写ローラ4の作用で、黒トナー像が中間転写ベルト3に転写される。このとき第1転写ローラには+1kVの直流電圧を印加した。黒のトナー像がすべて転写し終わった直後に、像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Yは像形成ユニット群18として全体が移動モータ19に駆動されて図中の矢印方向に回転移動し、ちょうど90度回転して像形成ユニット17Cが像形成位置21に達した位置で止まる。この間、像形成ユニットの感光体以外のトナーホッパ26やクリーナ34の部分は感光体11先端の回転円弧より内側に位置している
ので、中間転写ベルト3が像形成ユニットに接触することはない。

【0267】像形成ユニット17Cが像形成位置21に到着後、前と同様に今度はシアン(S)の信号でレーザビームスキャナ部35が像形成ユニット17Cに信号光22を入力しシアンのトナー像の形成と転写が行われる。この

ときまでに中間転写ベルト3は一回転し、前に転写された黒のトナー像に次のシアン色のトナー像が位置的に合致するように、シアンの信号光の書き込みタイミングが制御される。この間、第3転写ローラ12とクリーナローラ7とは中間転写ベルト3から少し離れており、転写ベルト上のトナー像を乱さないように構成されている。

【0268】以上と同様の動作を、マゼンタ、イエロについても行い、中間転写ベルト3上には4色のトナー像が位置的に合致して重ね合わされカラー像が形成された。最後のイエロトナー像の転写後、4色のトナー像はタイミングを合わせて給紙カセット40から送られる用紙に、第3転写ローラ12の作用で一括転写される。このとき第2転写ローラ5は接地し、第3転写ローラ12には+1.5kVの直流電圧を印加した。用紙に転写されたトナー像は定着ローラ対42a・42bにより定着*

*された。用紙はその後排出ローラ対44a・44bを経て装置外に排出された。中間転写ベルト3上に残った転写残りのトナーは、クリーナローラ7の作用で清掃され次の像形成に備えた。

【0269】次に単色モード時の動作を説明する。単色モード時は、まず所定の色の像形成ユニットが像形成位置21に移動する。次に前と同様に所定の色の像形成と中間転写ベルト3への転写を行い、今度は転写後そのまま続けて、次の第3転写ローラ12により給紙カセット40から送られてくる用紙に転写をし、そのまま定着した。

【0270】(表12)に図2の電子写真装置により、画像出しを行った結果を示す。

【0271】

【表12】

トナー	感光体上 フィルミング	画像濃度(D)		カブリ	全面ベタ 画像均一性	転写 中抜け	定着時の トナー乱れ
		初期	テスト後				
TM1	未発生	1.38	1.44	○	○	なし	発生なし
TM2	未発生	1.35	1.40	○	○	なし	発生なし
TM3	未発生	1.44	1.45	○	○	なし	発生なし
TM4	未発生	1.33	1.38	○	○	なし	発生なし
TM5	未発生	1.40	1.48	○	○	なし	発生なし
TM6	未発生	1.42	1.48	○	○	なし	発生なし
tm7	発生	1.40	1.02	×	×	発生	トナー飛び発生
TY1	未発生	1.35	1.45	○	○	なし	発生なし
TY2	未発生	1.32	1.40	○	○	なし	発生なし
TY3	未発生	1.38	1.40	○	○	なし	発生なし
TY4	未発生	1.32	1.35	○	○	なし	発生なし
TY5	未発生	1.34	1.40	○	○	なし	発生なし
TY6	未発生	1.40	1.48	○	○	なし	発生なし
ty7	発生	1.34	1.02	×	×	発生	トナー飛び発生
TC1	未発生	1.40	1.45	○	○	なし	発生なし
TC2	未発生	1.34	1.40	○	○	なし	発生なし
TC3	未発生	1.34	1.40	○	○	なし	発生なし
TC4	未発生	1.40	1.45	○	○	なし	発生なし
TC5	未発生	1.38	1.45	○	○	なし	発生なし
TC6	未発生	1.34	1.43	○	○	なし	発生なし
tc7	発生	1.32	1.00	×	×	発生	トナー飛び発生

【0272】かかる電子写真装置により、前記のように製造したトナーを用いて画像出しを行ったところ、横線の乱れやトナーの飛び散り、文字の中抜けなどがなくベタ黒画像が均一で、16本/mmの画線をも再現した極めて高解像度高画質の画像が得られ、画像濃度1.3以上の高濃度の画像が得られた。また、非画像部の地かぶりも発生していなかった。更に、1万枚の長期耐久テストにおいても、流動性、画像濃度とも変化が少なく安定した特性を示した。また現像時の全面ベタ画像を取ったときの均一性も良好であった。現像メモリーも発生していない。また転写においても中抜けは実用上問題ないレ

ベルであり、転写効率は90%であった。また、感光体、中間転写ベルトへのトナーのフィルミングも実用上問題ないレベルであった。また定着時のトナーの乱れやトナー飛びもほとんど生じていない。しかしtm7、ty7、tc7のトナーは感光体のフィルミングや転写中抜けが発生し、カブリも多く発生した。現像時の全面ベタ画像を取ったときに後半部にかすれが生じた。定着時にトナーのトナー飛びが発生した。

【0273】次に(表13)にOHP用紙に付着量0.4g/cm²以上のベタ画像を170℃で、オイルを塗布しないベルトを用いた定着装置にて定着試験を行った。

定着ニップ部でOHPのジャムは発生しなかった。普通紙の全面ベタグリーン画像では、オフセットは122000枚目までは全く発生しなかった。シリコン又はフッ素系の定着ベルトでオイルを塗布せずともベルトの表面劣化現象はみられず、脂肪酸金属塩添加の効果がみられた。しかし脂肪酸金属塩未添加トナーでのランニングテストではベルトが表面劣化し、非オフセット性が悪化した。

*

トナー	OHP透過率(%)	高温オフセット発生温度(℃)	保存性テスト
TM1	90	180	○
TM2	91.2	190	○
TM3	91.5	200	○
TM4	90.9	195	○
TM5	88.9	182	○
TM6	89.5	190	○
tm7	91.5	全温度領域で発生	×
TY1	92	180	○
TY2	91.8	190	○
TY3	92.6	200	○
TY4	89.5	195	○
TY5	88.7	182	○
TY6	90.2	190	○
ty7	92.5	全温度領域で発生	×
TC1	91.2	180	○
TC2	92	190	○
TC3	93.6	200	○
TC4	88.9	195	○
TC5	88	182	○
TC6	89	190	○
tc7	92.4	全温度領域で発生	×

【0276】OHP透光性が80%以上を示しており、また非オフセット温度幅も40～60Kとオイルを使用しない定着ローラにおいて良好な定着性を示した。また50℃、24時間の保存安定性においても凝集はほとんど見られなかった。しかしtm7、ty7、tc7のトナーは貯蔵安定性テストで固まりが生じ、また非オフセット温度域も狭い結果となった。

【0277】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、負極帯電性を示すトナー母体に、脂肪酸金属塩と正極帯電性を示す無機微粒子さらには負極帯電性を示す無機微粒子Bからなる外添剤を外添処理することにより、またさらには、脂肪酸金属塩が外添付着したトナー母体に機械的及び／又は熱的表面処理を施す構成、さらには混練処理されたトナーの分子量分布を特定分布形態とすることにより、接触式の成分現像法に使用してもトナーの熱融着や凝集を生じず、長期連続使用での過帯電による画像濃度低下、低温低湿下でのカブリを防止することができ、均一な帯電分布を有し、長期使用しても安定した画像特

*【0274】透過率と、高温でのオフセット性を評価した。プロセス速度は50mm/sで、透過率は分光光度計U-3200（日立製作所）で、700nmの光の透過率を測定した。定着性、耐オフセット性、保存安定性の結果を示す。

【0275】

【表13】

性を出力し続けることが可能となる。

【0278】導電性弾性ローラや、中間転写体を用いた電子写真方法で転写時の中抜けや飛び散りを防止し、高転写効率を得ることが可能となる。高湿下での長期使用においても、感光体、中間転写体のフィルミングを防止することができる。中間転写体のクリーニング性を向上することができる。廃トナーをリサイクルしても現像剤の帯電量、流動性の低下がなく、凝集物を生じず、長寿命化が図られ、リサイクル現像を可能とし、地球環境汚染防止と資源の再活用を可能とすることができる。

【0279】シリコン又はフッ素系の定着ベルトでオイルを塗布せずとも、高いOHP透光性を維持しながらオフセット性を防止できる。また長期使用してもベルトの表面劣化現象を生じることなく、良好な非オフセット性を維持させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で使用したトナーの表面処理の一実施例を示す断面図

【図2】本発明の実施例で使用したトナーの表面処理の

一実施例を示す断面図

【図 3】本発明の実施例で使用するトナー溶融混練処理の概略斜視図

【図 4】本発明の実施例で使用するトナー溶融混練処理の平面図

【図 5】本発明の実施例で使用するトナー溶融混練処理の正面図

【図 6】本発明の実施例で使用するトナー溶融混練処理の断面図

【図 7】本発明の実施例で使用する電子写真装置の構成を示す断面図 10

【図 8】本発明の実施例で使用する電子写真装置の構成を示す断面図

【図 9】本発明の実施例で使用する中間転写ベルトユニットの構成を示す断面図

【図 10】本発明の実施例で使用する定着ユニットの構成を示す断面図

【図 11】本発明の実施例の結着樹脂の分子量分布特性を示す図

【図 12】本発明の実施例のトナーの分子量分布特性を示す図 20

【図 13】本発明の実施例の結着樹脂の分子量分布特性を示す図

【図 14】本発明の実施例のトナーの分子量分布特性を示す図

【図 15】本発明の実施例の結着樹脂の分子量分布特性を示す図

【図 16】本発明の実施例のトナーの分子量分布特性を示す図

【図 17】本発明の実施例のトナーの分子量分布特性を示す図 30

【図 18】本発明の実施例のトナーの分子量分布特性を

示す図

【図 19】本発明の実施例で使用する現像ユニットの構成を示す断面図

【符号の説明】

2 中間転写ベルトユニット

3 中間転写ベルト

4 第 1 転写ローラ

5 第 2 転写ローラ

6 テンションローラ

11 感光体

12 第 3 転写ローラ

17 Bk, 17 C, 17 M, 17 Y 像形成ユニット

18 像形成ユニット群

21 像形成位置

22 レーザ信号光

35 レーザビームスキャナ部

38 ミラー

308 キャリア

305 現像スリーブ

306 ドクターブレード

307 マグネットロール

314 クリーニングブレード

312 クリーニングボックス

311 廃トナー

313 廃トナー輸送管

602 ロール (RL1)

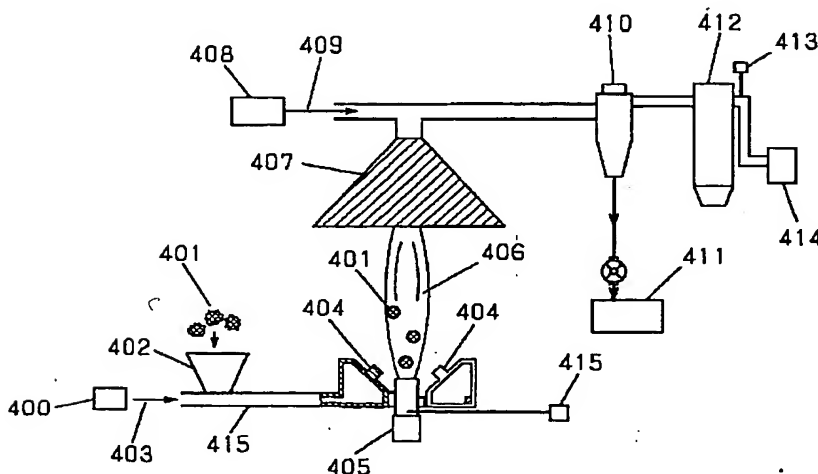
603 ロール (RL2)

604 ロール (RL1) 上に巻きついたトナーの溶融膜

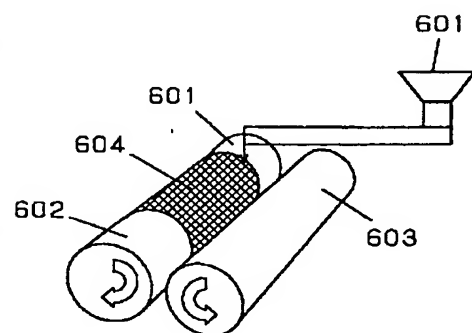
605 熱媒体の流入口

606 熱媒体の流出口

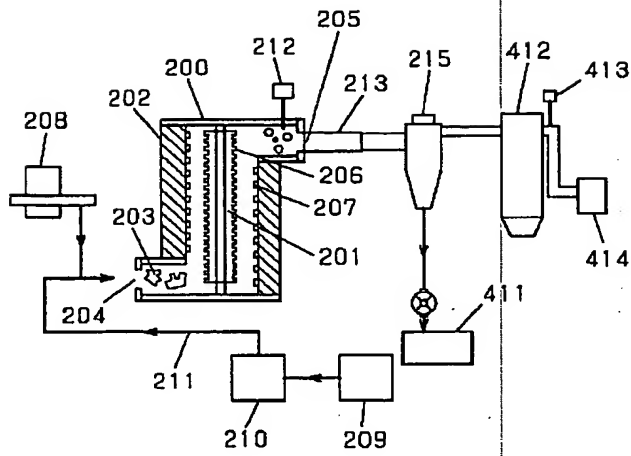
【図 1】



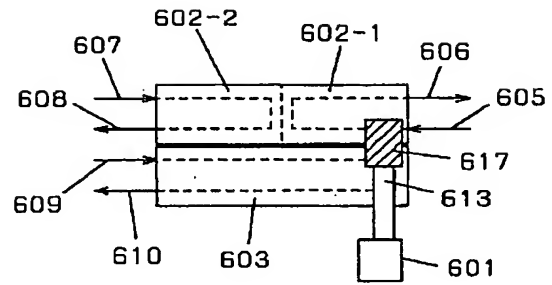
【図 3】



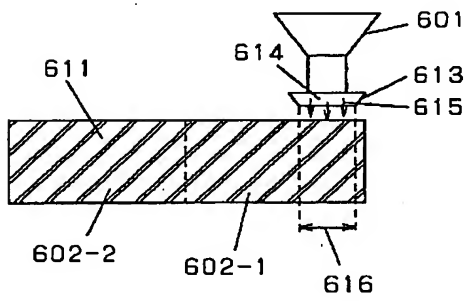
【図2】



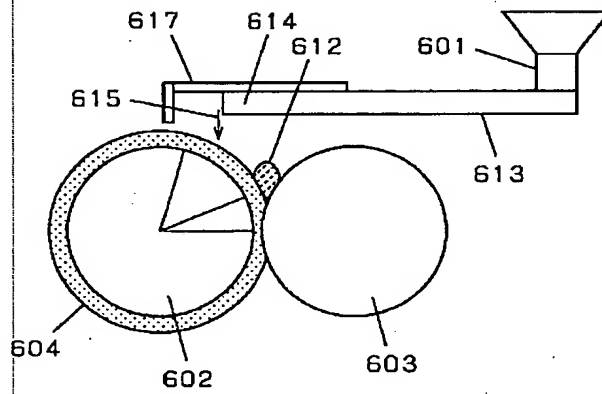
【図4】



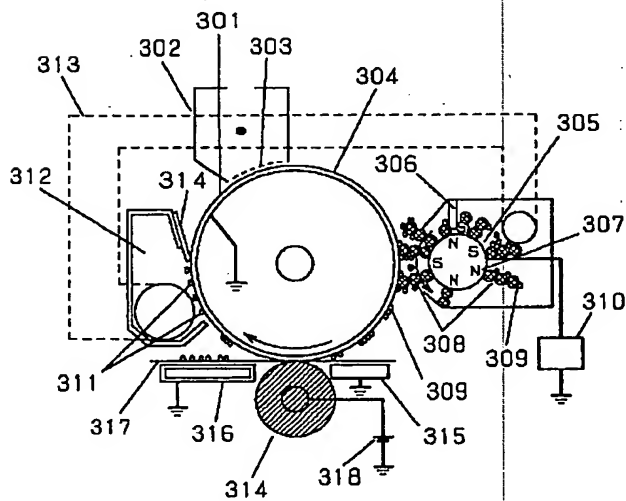
【図5】



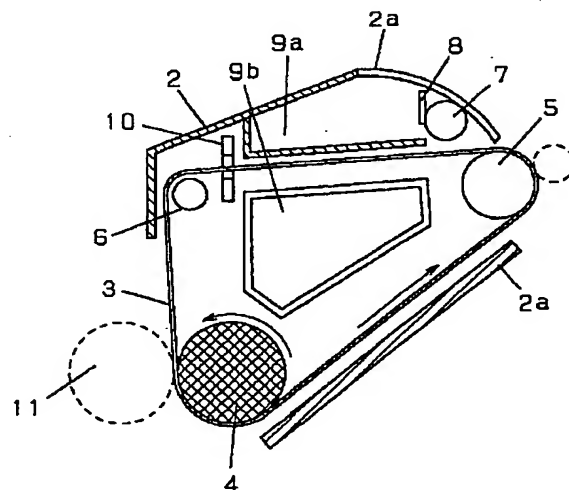
【図6】



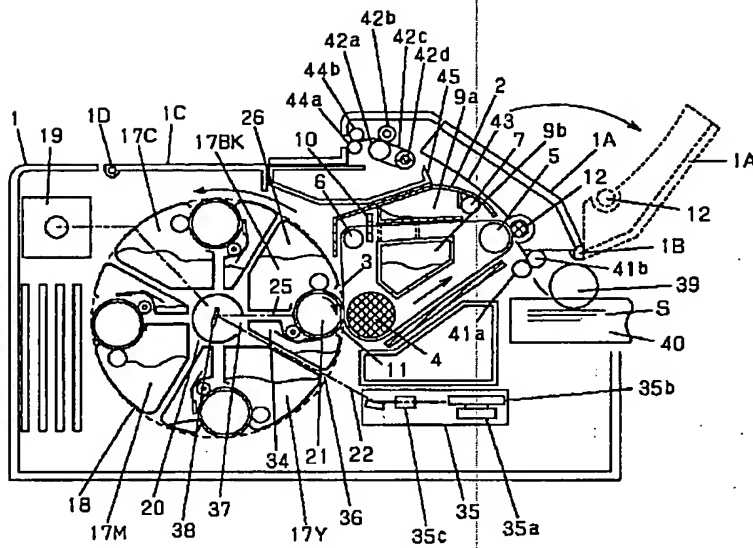
【図7】



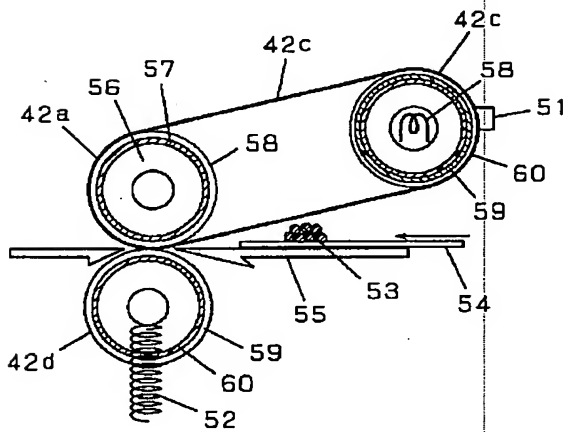
【図9】



【図8】



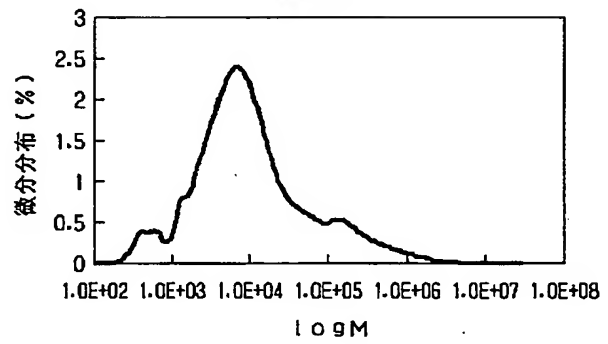
【図10】



【図11】

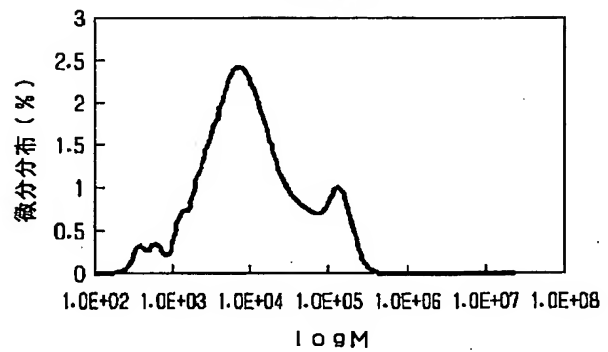
(a)

樹脂PES-1

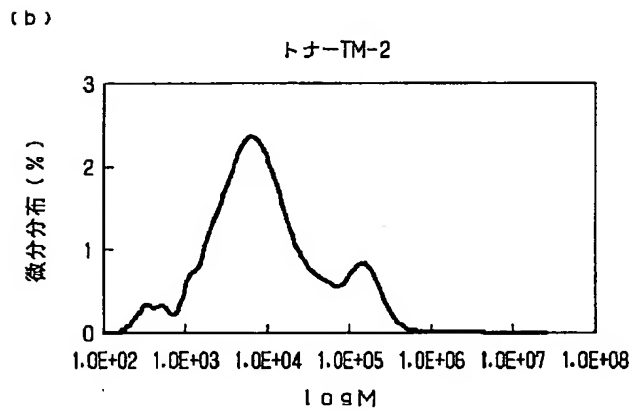
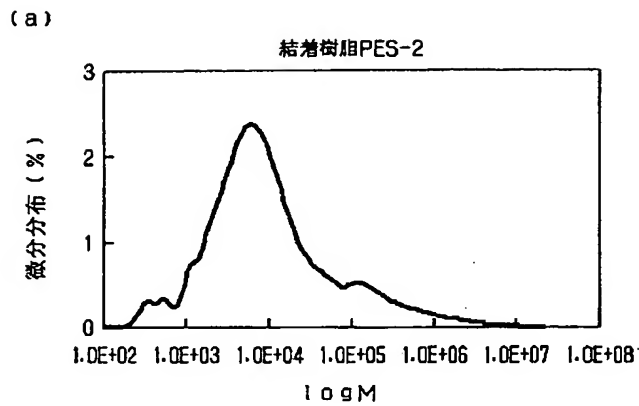


(b)

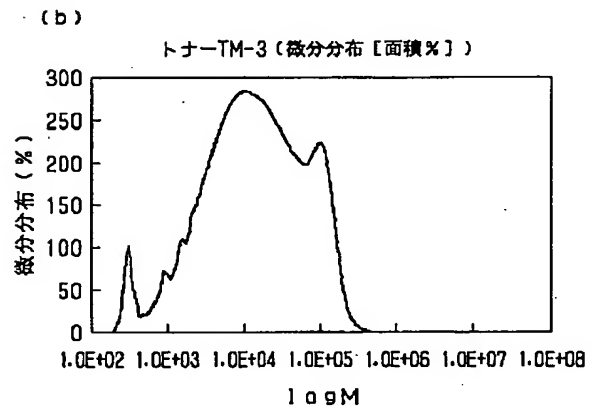
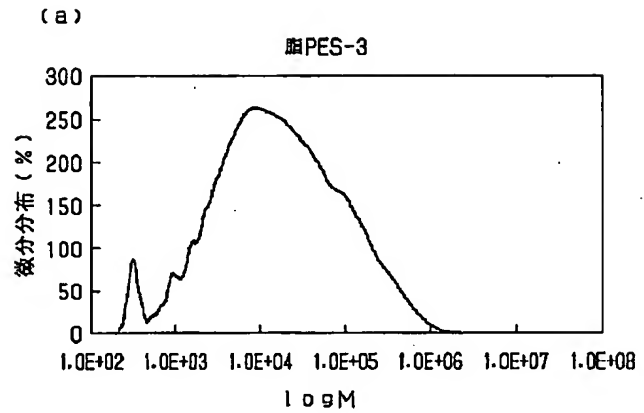
トナーTM-1



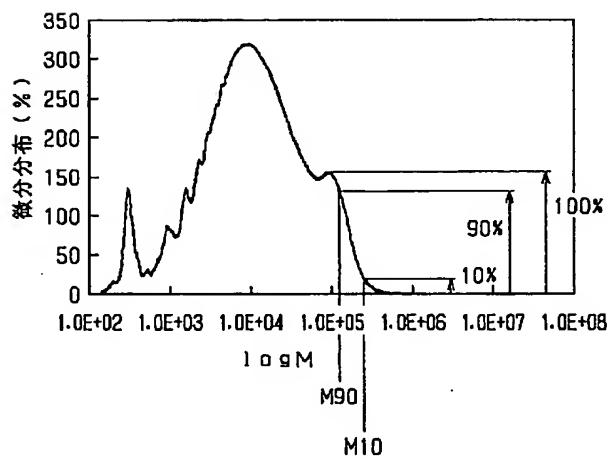
【図12】



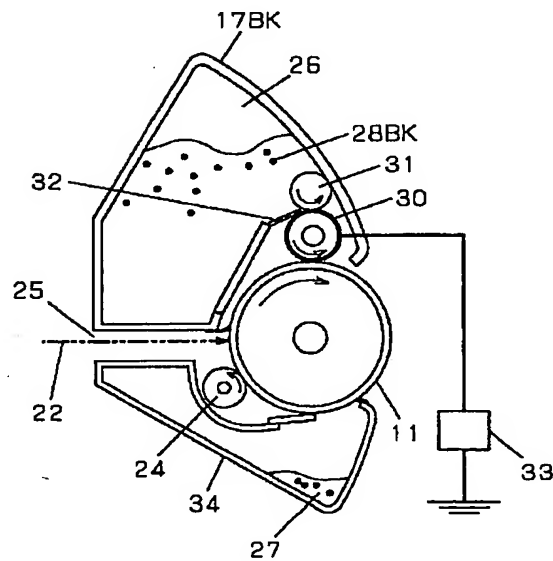
【図13】



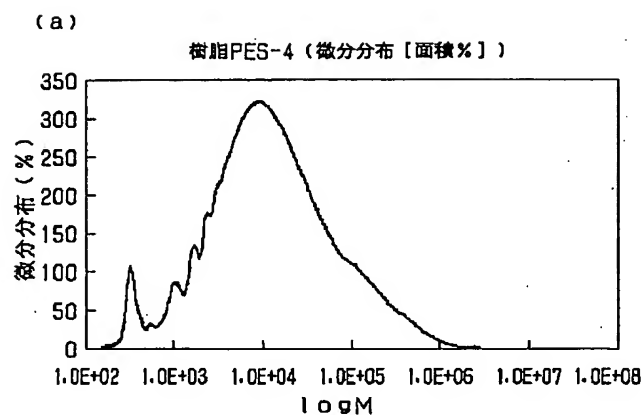
【図18】



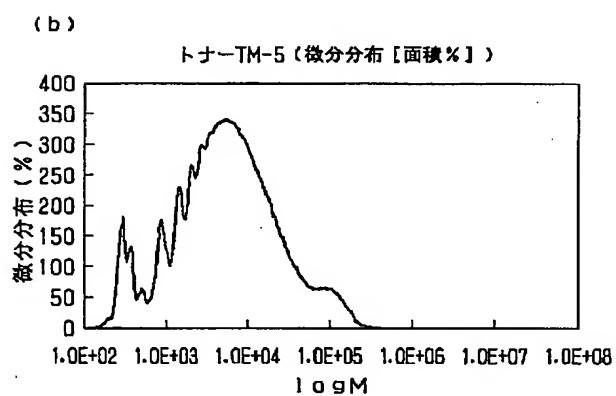
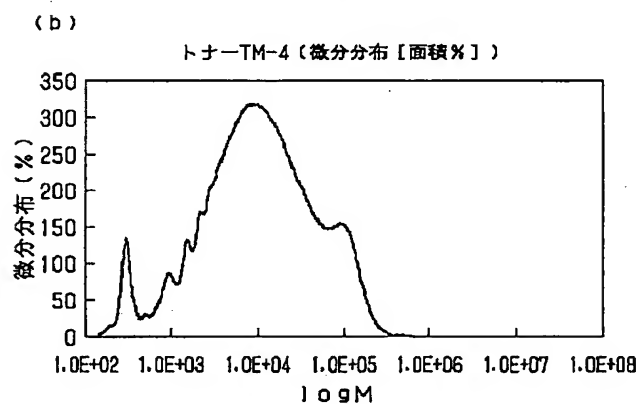
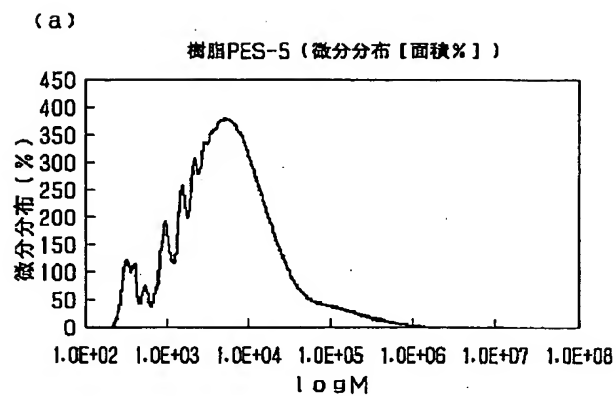
【図19】



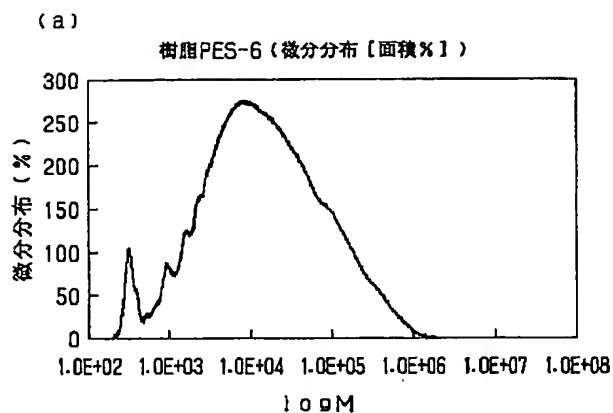
【図14】



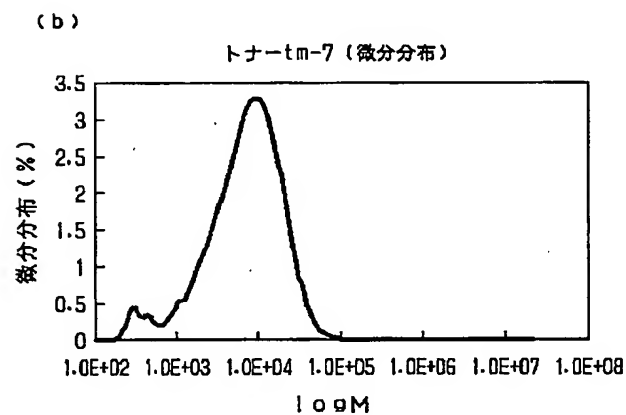
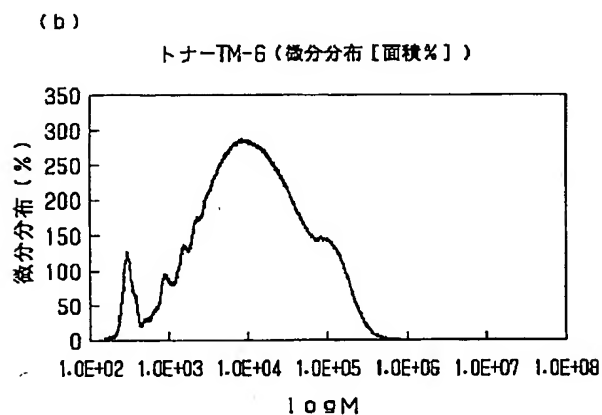
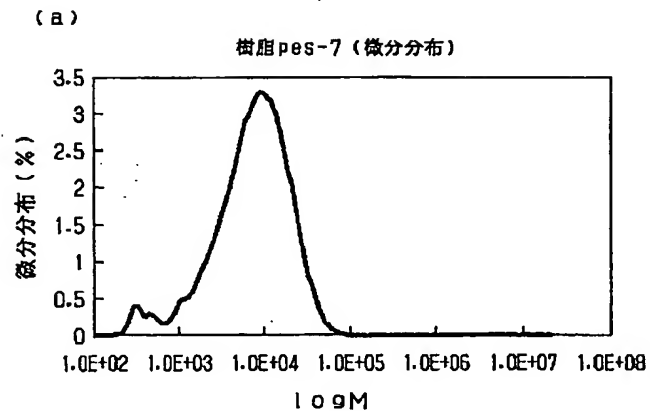
【図15】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

G 0 3 G 15/01

G 0 3 G 15/08

5 0 1 A 2 H 0 7 7

15/08

5 0 1

15/16

1 0 3

5 0 7

15/20

1 0 1

15/16

1 0 3

9/08

3 3 3

15/20

1 0 1

3 4 6

21/10

15/08

3 8 1

21/00

5 0 7 D

3 2 6

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AB04 AB09
CA08 CA14 CA25 CA30 CB07
CB13 DA02 DA03 EA01 EA03
EA06 EA07 EA10
2H030 AA07 AB02 AD01 AD03 BB02
BB42
2H032 AA05 BA19
2H033 BA11 BA25 BA26 BB00 BE00
2H034 CB01
2H077 AA37 AC04 AC16 AD06 AD13
AD36 EA14 EA15 FA22